UNTERSUCHUNGEN VON GASREAKTIONEN MIT DER METHODE DER ADIABATISCHEN KOMPRESSION

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Herbert Kneppe
aus Netphen-Deuz

Göttingen 1974

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534921_0084

UNTERSUCHUNGEN VON GASREAKTIONEN MIT DER METHODE DER ADIABATISCHEN KOMPRESSION

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Herbert Kneppe
aus Netphen-Deuz

Göttingen 1974

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Professor Dr. H. Gg. Wagner

Korreferent: Professor Dr. M. R. Schroeder

Tag der mündlichen Prüfung: 2. Mai 1974

Meinen verehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. Dres. h. c. W. Jost und Prof. Dr. H. Gg. Wagner danke ich sehr für die Anregung und Förderung dieser Arbeit.

Herr Dr. A. Martinengo hat mir durch zahlreiche Anregungen und Erörterungen sehr geholfen; ihm gilt daher mein besonderer Dank.

Den Herren der Werkstatt unter Herrn W. Knorr und Herrn H. Nolte schulde ich vielfachen Dank für die stets erwiesene Hilfsbereitschaft.

Inhaltsübersicht

	Seite
I. Einleitung	1
II. Experimentelle Anordnung	4
1. Das Prinzip der adiabatischen Kompression	4
2. Beschreibung der Kompressionsanlage	6
3. Konstruktion der Haltevorrichtung	9
4. Elektrische Anlage	12
5. Aufbau der Bremseinrichtung	14
6. Aufbau des Kolbensystems	18
7. Probennahme	20
8. Druckmessung	24
III. Untersuchungen über das Selbstzündungsverhalten einiger Kohlenwasserstoff-Luft-Gemische	25
1. Problemstellung	25
2. Meßverfahren	27
3. Auswertungsverfahren	28
4. Meßergebnisse mit Diskussion	30
IV. Der unimolekulare Zerfall von Methylchlorid	41
1. Problemstellung	41

2. Thermodynamische Daten 42
3. Ergebnisse bisher vorliegender Untersuchungen 44
4. Theoretische Berechnungen 46
5. Vergleich der experimentell und theoretisch bestimmten Geschwindigkeitskonstanten k_o 50
6. Betrachtungen zum Reaktionsmechanismus 52
7. Beispiel einer Messung 63
8. Auswertungsverfahren 65
9. Versuchsbedingungen 69
10. Meßergebnisse und Auswertung 70
11. Diskussion der Meßergebnisse 76
V. Zusammenfassung 79
VI. Literaturverzeichnis 82

I. Einleitung

Die Methode der adiabatischen Kompression gestattet es, schnell verlaufende Gasreaktionen unter weitgehender Ausschaltung von Wandeinflüssen[1] zu untersuchen. Die zu untersuchenden Gasgemische werden mit Hilfe eines schnell beweglichen Kolbens rasch auf ein vorgewähltes Endvolumen komprimiert. Verschiedene Konstruktionen ermöglichen es, den Kolben auf sehr kurzem Weg abzubremsen und in seiner Endstellung zu arretieren. Damit ergeben sich definierte Bedingungen (Druck, Temperatur) für den Beginn der Reaktion, die dann unter konstantem Volumen abläuft.

Mit Hilfe der adiabatischen Kompression kann neben der Kinetik chemischer Elementarreaktionen auch das Selbstzündungsverhalten von Brennstoff-Luft-Gemischen unter motorähnlichen Bedingungen untersucht werden.

Während über das Selbstzündungsverhalten von n-Heptan-, bzw. iso-Oktan-Luft-Gemischen umfangreiche Arbeiten durchgeführt wurden[2], ist die Zahl der Untersuchungen an niedersiedenden Kohlenwasserstoffen vergleichsweise gering. Wegen der geringeren Bildung von Kohlenmonoxid, aliphatischen (längerkettigen) und aromatischen Kohlenwasserstoffen wurden Versuche unternommen, sog. Flüssiggas statt Benzin als Brennstoff für Ottomotore zu benutzen. Ohne die genaue Kenntnis des Zündverhaltens ist es aber für den Konstrukteur

nicht möglich, einen Verbrennungsmotor so auszulegen, daß er unter den verschiedenen Betriebsbedingungen optimal läuft.

Eine Untersuchung des Selbstzündungsverhaltens niedersiedender Kohlenwasserstoffe unter motorähnlichen Bedingungen scheint daher wertvoll zu sein.

Die Zündtemperaturen für diese Kohlenwasserstoffe liegen in einem Gebiet, das von der im Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen vorhandenen Anlage[3] nicht mehr oder nur unter starken Verschleißerscheinungen erreicht werden konnte. Durch einen entsprechenden Umbau der Kompressionsanlage sollte der Temperaturbereich soweit vergrößert werden, daß auch eine Untersuchung von Brennstoff-Luft-Gemischen mit verhältnismäßig hoher Zündtemperatur möglich ist.

Sowohl für derartige Messungen, als auch bei der Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten chemischer Elementarreaktionen,ist eine gute zeitliche Konstanz der Versuchsbedingungen notwendig. Die vorhandene Anlage konnte diese Voraussetzung nur unbefriedigend erfüllen. Auch hier sollte nach Möglichkeiten gesucht werden, diesen Mangel zu beheben.

In der vorliegenden Arbeit wird der Umbau der Kompressionsanlage eingehend beschrieben. Am Beispiel der Untersuchung

des Selbstzündungsverhaltens von Propylen-Sauerstoff-Argon-Mischungen, der Wirksamkeit von Propylenzusätzen auf die Selbstzündung eines n-Heptan-Luft-Gemisches, und des thermischen Zerfalls von Methylchlorid soll die Verwendbarkeit der umgebauten Kompressionsanlage für verschiedene reaktionskinetische Messungen gezeigt werden.

II. Experimentelle Anordnung

II 1. Das Prinzip der adiabatischen Kompression

Die Grundlagen der adiabatischen Kompression sind von mehrerem Autoren eingehend beschrieben worden[4-9]. Zum besseren Verständnis der nachfolgenden Betrachtungen werden die wesentlichen Merkmale des Verfahrens hier noch einmal kurz zusammengefaßt.

Technische Einzelheiten, die hier aufgeführt werden, beziehen sich in der Mehrzahl der Fälle auf die im Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen vorhandene Anlage[3]. Auf Konstruktionsmerkmale anderer Anlagen, von denen die am Massachusetts Institute of Technology[10] als die bekannteste aufgeführt sei, einzugehen, würde den Rahmen dieser Ausführungen übersteigen.

Das physikalische Grundprinzip ist bei allen Anlagen gleich. Wird ein Gas durch das Verschieben eines Kolbens komprimiert, so wird am Gas Volumenarbeit verrichtet. Findet bei der Kompression kein Wärmeaustausch mit der Umgebung statt, verläuft der Vorgang adiabatisch. Bei einer reversiblen Zustandsänderung können Druck und Temperatur zu jedem Zeitpunkt der Kompression aus Anfangstemperatur T_o, Anfangsdruck p_o und Kompressionsverhältnis ε nach den Formeln

$$p = p_o \cdot \varepsilon^{\varkappa} \quad \text{und} \quad T = T_o \cdot \varepsilon^{\varkappa - 1} \qquad (1)$$

berechnet werden. Den Vorgang bezeichnet man als adiabatische Kompression.

Die Bedingungen für eine solche adiabatisch reversible Zustandsänderung lassen sich im Experiment nur annähernd erfüllen.[11] Zweck der erwähnten Anlagen ist es aber nicht, Druck und Temperatur auf idealem Wege, sondern rasch und stark zu steigern. Für die Berechnung von Druck und Temperatur kann Gleichung(1) ebenfalls benutzt werden, wenn nicht-ideale Vorgänge in einem effektiven Adiabatenexponenten berücksichtigt werden.Dazu gehören im wesentlichen Turbulenzen und die Abkühlung durch die Gefäßwände.

Durch verschiedenste Kolbenarretierungen kann erreicht werden, daß die Kompression an vorgebbaren Punkten abgebrochen wird und die erreichten Werte an Druck und Temperatur über einen von der Bauart der Anlage abhängigen Zeitraum konstant gehalten werden.Die Endwerte können durch Variation von Anfangsdruck, Anfangstemperatur und Kompressionsverhältnis in weiten Grenzen unabhängig voneinander vorbestimmt werden. Obere und untere Grenzen werden durch die beschränkten technischen Möglichkeiten, nicht aber durch das Verfahren selbst, vorgegeben. Es können z.Z. ein Temperaturbereich von 500 - 2000 K und ein Druckbereich von 1 - 2000 atm überstrichen werden. Untersuchungen mit Hilfe der adiabatischen Kompression

können somit Messungen an statischen Systemen und Stoßwellenrohren[12] erweitern und ergänzen.

II 2. Beschreibung der Kompressionsanlage

Die vorliegende Arbeit wurde an einer Anlage durchgeführt, die bereits anderen Autoren zur Untersuchung des Selbstzündungsverhaltens von Kohlenwasserstoff- Luft- Gemischen[13] und der Erforschung von Explosionsgrenzen gedient hat.[14] Da die Apparatur in wesentlichen Teilen umgebaut wurde, kann auf eine nähere Beschreibung ihres Aufbaus nicht verzichtet werden (s. dazu Abb.1)

Bei seiner Abwärtsbewegung verdichtet der Arbeitskolben 1 das Gas im Arbeitszylinder 2. Die Steuerung des Bewegungsablaufes erfolgt über den Treibkolben 3. Treibkolben und Arbeitskolben sind durch eine Kolbenstange 4 starr miteinander verbunden. Preßluft zum Betrieb der Anlage wird einem Vorratsgefäß 5, das von dem Treibzylinder 6 durch ein Ventil 7 getrennt ist, entnommen. Vor jedem Versuch wird der Treibkolben durch eine Haltevorrichtung 14 in seiner Ausgangsstellung am Ende des Treibzylinders arretiert. Mit dem Öffnen des Ventiles 7 beginnt der Kompressionsvorgang. Mit zunehmender Kompression steigt der Druck im Arbeitszylinder 2. Die Beschleunigung des Kolbensystems hängt von der Differenz der statischen Kräfte auf Treib- und Arbeitskolben ab.

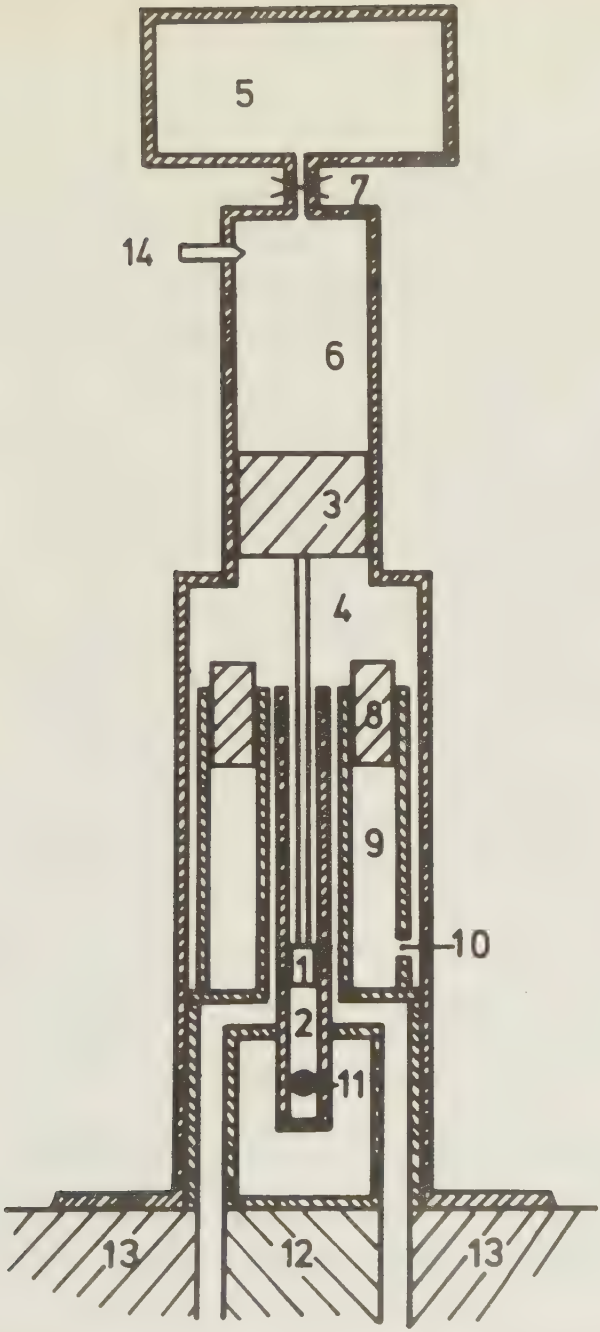


Abb.:1 Schema der Kompressions-
apparatur

Sie besitzt somit zu Beginn des Kompressionsvorganges ein Maximum. Das Kompressionsende wird durch die Lage des Auffängers 8 bestimmt. Beim Zusammenstoß von Treibkolben und Auffänger wird der gesamte Impuls des Kolbensystems an den Auffänger abgegeben. Der Anfangstreibdruck wird so gewählt, daß das Kolbensystem nach dem Stoß kräftefrei ist,d.h. daß die statischen Kräfte auf Treib- und Arbeitskolben gleichgroß und entgegengesetzt gerichtet sind. Ist diese Bedingung erfüllt, dann verharrt das Kolbensystem nach dem Stoß im Zustand der Ruhe. Wegen der unvermeidbaren Undichtigkeiten zwischen Kolben und Zylinderwänden und der allmählichen Abkühlung des Gasgemisches durch Wärmeleitung von den Zylinderwänden kann die Bedingung der Kräftefreiheit nur über einen gewissen Zeitraum erfüllt bleiben. Die Nutzbarkeit einer Anlage hängt entscheidend von der Größe dieses Zeitraumes ab.

Nach dem Stoß komprimiert der Auffänger die Luft im Auffängerrohr 9, die durch eine Bohrung 10 nur allmählich entweichen kann. Auf diese Weise wird der Auffänger bis zum völligen Stillstand abgebremst. Um eine Beeinflussung der Meßsysteme 11 durch Erschütterungen beim Stoß zu vermeiden, besitzen die Ständer für Arbeitszylinder, bzw. Treibzylinder und Auffängerrohr getrennte Fundamente 12,13 .Beim Zusammenbau der Apparatur muß

auf eine genaue Koaxialität von Treibzylinder, Arbeitszylinder und Auffangerrohr großer Wert gelegt werden, da bereits geringe Abweichungen zur schnellen Zerstörung von Meßsystem und Auffänger durch Querkräfte und Biegemomente führen.

II 3. Konstruktion der Haltevorrichtung

Bei einer Treibkolbenfläche von 100 cm^2 und einer mittleren Kolbengeschwindigkeit von ca. 10 m/sec beträgt die zeitliche Volumenänderung im Treibzylinder 100 l/sec. Mit einem durchschnittlichen Treibdruck von 10 atm ergibt sich für den Durchsatz durch Ventil 7 ein Wert von 1 Nm^3/sec. Die bisher verwendeten Konstruktionen konnten diesen Wert noch nicht erreichen.

Die Dauer der Kräftefreiheit und damit die mögliche Beobachtungszeit hängt aber neben der richtigen Wahl des Anfangstreibdruckes entscheidend von der Einstellung des Druckausgleiches zwischen Vorratsgefäß und Treibzylinder ab. Um die Verwendbarkeit der Anlage für reaktionskinetische Untersuchungen, die möglichst zeitlich konstante Bedingungen erfordern, zu steigern, galt es, diesen Mangel zu beheben.

Ebenso unzulänglich war auch die Konstruktion der Haltevorrichtung (Abb.1, Pos.14). Verzichtet man auf ein Magnetventil für 7, um den Durchsatz zu erhöhen, so lastet auf

der Haltevorrichtung eine Kraft von 1000 kp. Dies stellt sicherlich ein rein mechanisch nicht einfach lösbares Problem für den Konstrukteur dar.

Sehr befriedigende Resultate lieferte eine Konstruktion, die Magnetventil und Haltevorrichtung miteinander verband und im folgenden eingehend beschrieben werden soll. (s. Abb.2) Der besseren Übersichtlichkeit wegen ist die in II 4. beschriebene Bremsvorrichtung nicht eingezeichnet.

Der Treibkolben 1 wird durch einen Magneten 2 in seiner Ruhestellung gehalten. Der Magnet ist als Topfmagnet ausgebildet und besitzt bei einer Spaltbreite von $5 \cdot 10^{-2}$ mm und einer Stromstärke von 1 A eine Haltekraft von 150 kp.[15]

Eine zentrale Bohrung 3 durch den Magneten verbindet Treibzylinder 4 und Vorratsgefäß 5. Konzentrisch zu dieser Bohrung ist im Magneten ein Rundschnurring 6 eingelassen. Sein Durchmesser übersteigt den der Bohrung nur unwesentlich.

Durch Evakuieren des Vorratsgefäßes kann der Treibkolben in seine Ausgangsstellung gebracht werden. Der äußere Luftdruck auf die Unterseite des Treibkolbens reicht aus, um den Rundschnurring zusammenzudrücken und den Spalt zwischen Treibkolben und Magnet auf den berechneten Wert zu verringern.

Bei eingeschalteten Magneten kann Preßluft in das Vorratsgefäß eingelassen werden. Der Treibdruck übt nur auf den

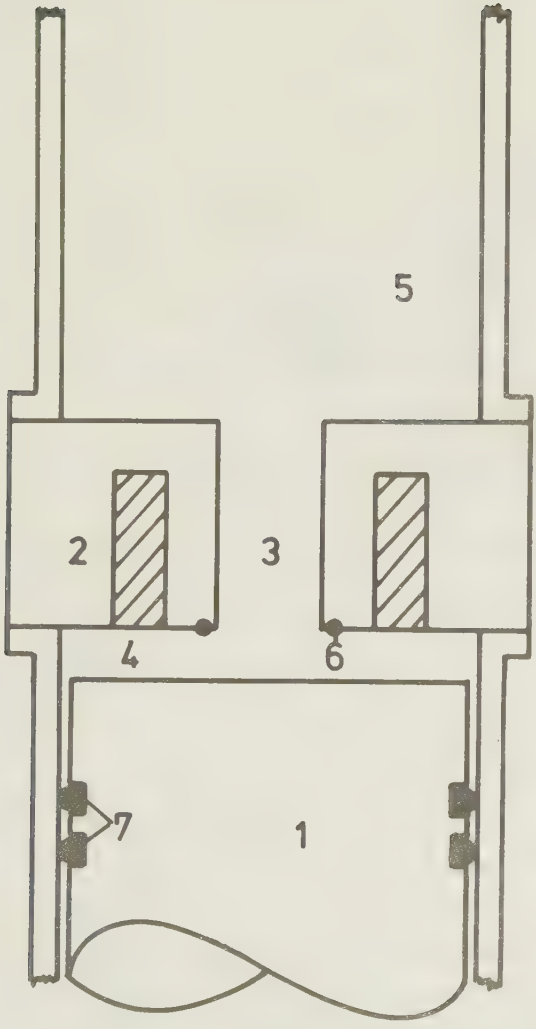


Abb.:2 Haltemagnet

Teil des Treibkolbens eine Kraft aus, der im Inneren des Rundschnurringes liegt. Bis zu einem Treibdruck von 20 atm ist der Magnet in der Lage, diese Kraft zu kompensieren. Etwaige Undichtigkeiten am Rundschnurring 6 führen nicht zum Aufbau eines Druckes über der gesamten Treibkolbenfläche, da zwischen den Ringen 7 und der Treibzylinderwand genügend Platz vorhanden ist, um die durch den Ring 6 austretenden Luftmengen abzuführen.
Die Kraftreserven des Magneten wurden bewußt niedrig gehalten, um bei einem unbeabsichtigten Füllen des Vorratsgefäßes ein Auslösen der Anlage vor Erreichen der Belastungsgrenze herbeizuführen.
Beim Abschalten des Magneten baut sich der Treibdruck nach der ersten Abwärtsbewegung des Kolbensystems über der gesamten Treibkolbenfläche auf und beginnt das Kolbensystem zu beschleunigen. Die Bohrung 8 von 30mm Durchmesser gewährleistet einen völligen Druckausgleich zwischen Vorratsgefäß und Treibzylinder während des gesamten Kompressionsvorganges.

II 4. Elektrische Anlage

Durch den vollelektrischen Betrieb der Anlage konnte die Betriebssicherheit gesteigert werden. Abb.3 zeigt den Verdrahtungsplan.
Die Preßluft zum Betrieb der Apparatur gelangt aus der Bombe 4 über die Magnetventile 1 und 2 in das Vorratsge-

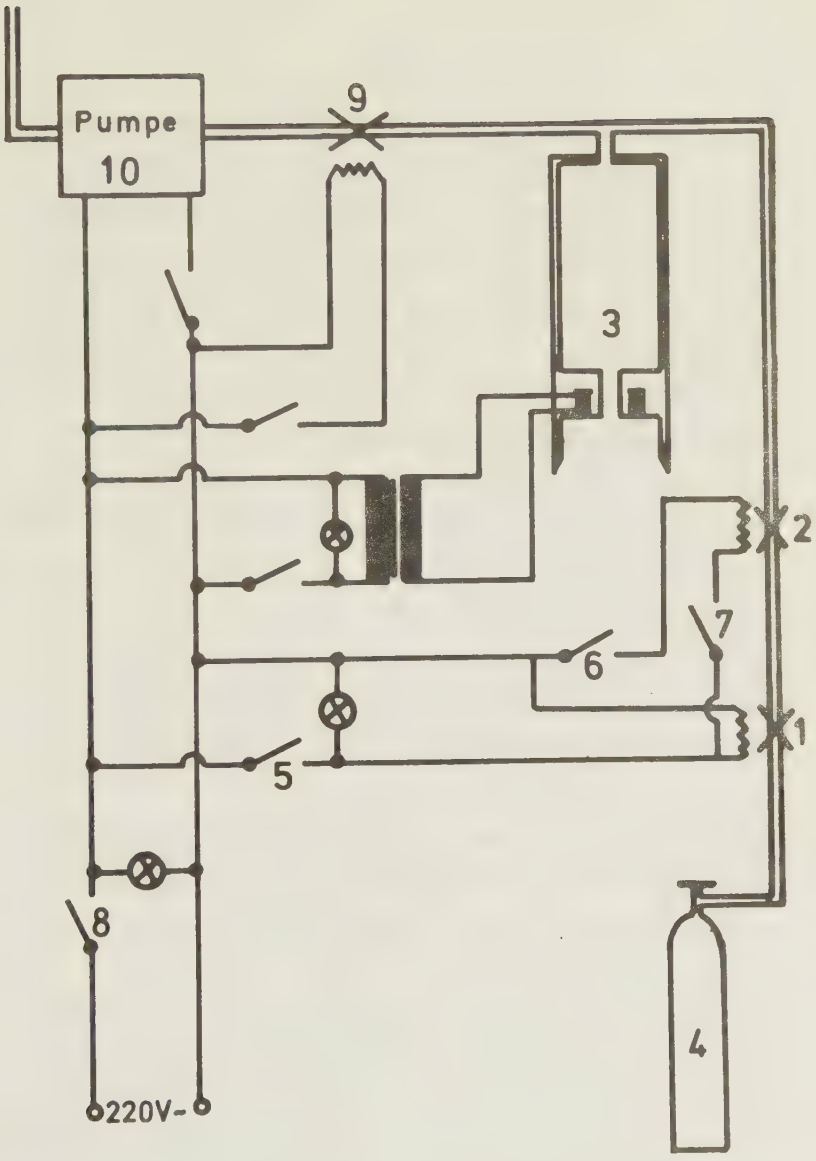


Abb.: 3Übersichtsskizze

fäß 3. Das Magnetventil 1 kann durch den Ein-Aus-Schalter 5 betätigt werden. Die Stromversorgung für das Magnetventil 2 kann durch einen Mikroschalter 7 am Auffänger derart unterbrochen werden, daß sich das Ventil nur bei schußbereitem Auffänger öffnen läßt. Die Betätigung erfolgt durch den Taster 6. Dadurch wird beim Füllen des Vorratsgefäßes ein unbeabsichtigtes Berühren der Anlage weitgehend vermieden werden.
Das Magnetventil 1 ist als 3/2- Wegeventil ausgebildet und entlüftet die Treibgasleitung bei Stromausfall oder Erreichen des höchstzulässigen Betriebsdruckes automatisch.
Durch das Öffnen des Netzschalters 8 wird der Kompressionsvorgang ausgelöst. Die Sekundäraggregate können somit die elektronischen Meßsysteme beim Schuß nicht mehr beeinflussen.
Beim Öffnen des Magnetventiles 9 kann das Vorratsgefäß durch eine Drehschieberpumpe evakuiert und das Kolbensystem in seine Ausgangsstellung gebracht werden.

II 5. Aufbau der Bremseinrichtung

Die beim Zusammenstoß von Treibkolben und Auffänger entstehenden Kräfte erfordern die Verwendung hochelastischer Stahlsorten. Bei einer Stoßzeit von $5 \cdot 10^{-5}$ sec, einer Kolbengeschwindigkeit von 10 m/sec und einer Kolbenmasse von

15 kg beträgt die auf die Stoßfläche ausgeübte Kraft 3.10^5kp. Mit einer Stoßfläche von 30 cm^3 ergibt sich hieraus ein Druck von 100 kp/mm^2 oder 10000 atm. Auffänger und Treibkolben wurden aus einem Stahl von 115 kp/mm^2 Festigkeit hergestellt. Kolbengeschwindigkeiten von mehr als 10 m/sec können daher zu irreversiblen Deformationen führen. Die Kolbenendgeschwindigkeit hängt im wesentlichen vom Anfangstreibdruck ab.[16] Der Anfangstreibdruck variiert mit dem Kompressionsverhältnis des Arbeitsgases und dem Dilatationsverhältnis des Treibgases.

Die ersten Versuche mit der unter II 2. beschriebenen Konstruktion ergaben bereits bei mittleren Kompressionsverhältnissen Kolbengeschwindigkeiten über 10 m/sec. Durch eine Verkleinerung des Dilatationsverhältnisses, d.h. Vergrößerung des Vorratsgefäßes konnte nur unzureichend Abhilfe geschaffen werden. Nach wenigen Schüssen waren Auffänger und Treibkolben derartig deformiert, daß sie in ihren Führungen klemmten.

Es wurde daran gedacht, in den Treibkolben Bremsbacken einzulassen, um die Beschleunigung des Kolbensystems herabzusetzen. Da der Treibdruck auf den Kolben eine Kraft von 1000 kp ausübt, hätten die Bremsbacken bei einem angenommenen Reibungskoeffizienten von 0,5 mit etwa der gleichen Kraft angepreßt werden müssen, um die

Kolbengeschwindigkeiten wesentlich zu verringern. Wegen der dabei auftretenden Scherkräfte wären die Bremsbacken nach wenigen Versuchen zerstört worden.

Als effektiver und verschleißfester erwies sich folgende Konstruktion (s. dazu Abb. 4).

Durch die Bohrung des Magneten 1 verbindet die Kolbenstange 2 das Kolbensystem 3 mit dem Bremskolben 4. Damit sich das Verbiegen der Kolbenstange beim Stoß in Grenzen hielt, wurden Kolbenstange und Bremskolben aus leichten Materialien hergestellt. Die Kolbenstange besteht aus Alu-Bondur, der Kolben aus Novotex. Der Bremskolben ist nach außen hin angeschrägt, um mit minimalem Masseaufwand größtmögliche Festigkeit zu erhalten.

Versuche ergaben, daß die Verminderung des Durchsatzes der Bohrung 5 durch die Kolbenstange keinen Einfluß auf die Kräftefreiheit nach dem Stoß hatte.

Die Bremskolbenfläche entspricht 3/4 der Treibkolbenfläche. Der Bremskolben bewegt sich im Bremszylinder 6, der vom Vorratsgefäß 7 allseitig umgeben ist. Vorratsgefäß und Bremszylinder sind in der Höhe der Kolbenendstellung durch eine Bohrung 8 von 30 mm Durchmesser verbunden.

Zu Beginn des Kompressionsvorganges befindet sich der Bremskolben am oberen Ende des Bremszylinders. Bei seiner Abwärtsbewegung erzeugt der Kolben im Bremszylinder einen Unterdruck, der sich über den Spalt 9 nur allmäh-

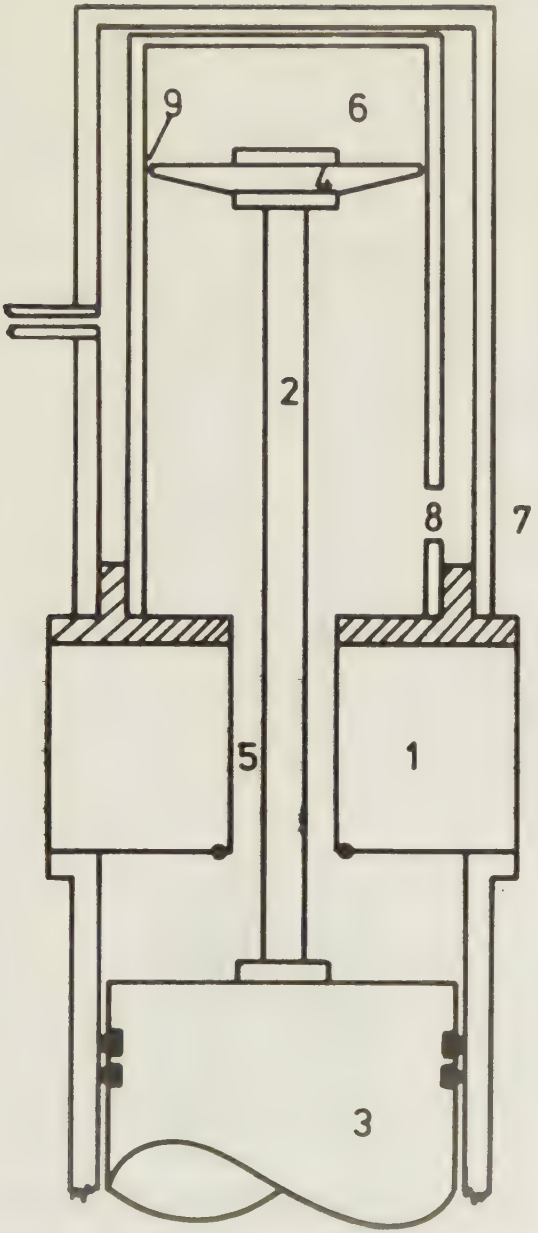


Abb.:4 Bremseinrichtung

lich ausgleichen kann. Auf diese Weise kann ein Teil der auf den Treibkolben wirkenden Kraft durch die entgegengerichtete Kraft auf den Bremskolben kompensiert werden. Die so erzeugte Bremswirkung hängt von der Größe des Spaltes, der Kolbengeschwindigkeit und dem Treibdruck ab. Der Spalt wurde so bemessen (ca. 0,1 mm), daß die Kolbenendgeschwindigkeit etwa 8 m/sec betrug. Es zeigte sich, daß die Kolbenendgeschwindigkeiten bei dieser Spaltgröße unabhängig vom gewählten Kompressionsverhältnis waren.

Kurz vor Erreichen der Endstellung fährt der Bremskolben an der Bohrung 8 vorbei. Die Höhe der Bohrung über der Endstellung wurde so groß gewählt, daß bis zum Stoß noch genügend Zeit bleibt, um einen Druckausgleich zwischen Vorratsgefäß und Bremszylinder herbeizuführen (40 mm). Beim Stoß kommt somit für die Kräftefreiheit die gesamte Treibkolbenfläche zur Geltung.

Auf diese Weise konnte eine Bremseinrichtung geschaffen werden, deren Wirkung mit der Kolbengeschwindigkeit steigt.

II 6. Aufbau des Kolbensystems

Bisher war die Kolbenstange in das untere Ende des Treibkolbens eingeschraubt. Bei schlechter Justierung der Anlage traten an dieser Stelle Scherkräfte auf, die zur

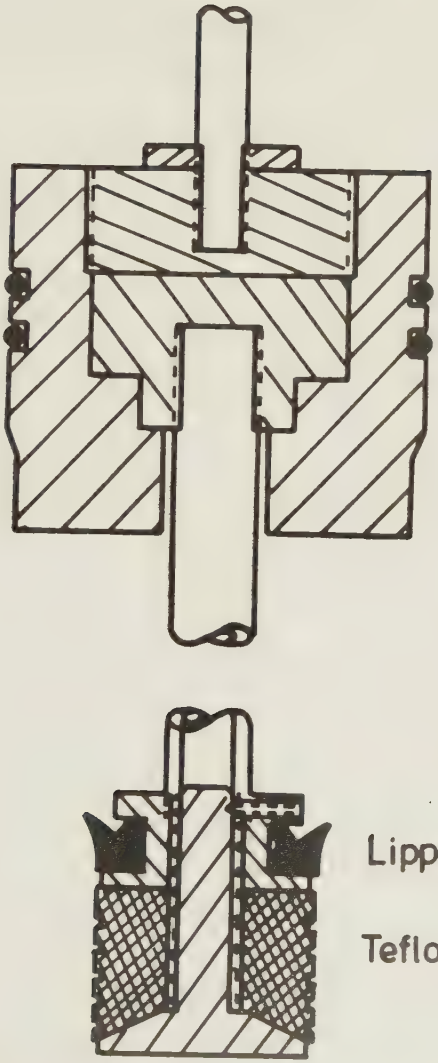


Abb.:5 Kolbensystem

schnellen Zerstörung des Gewindes führten. Teilweise führten auch Biegemomente zu einer irreversiblen Verbiegung der Kolbenstange. Die Konstruktion wurde deshalb abgeändert.(s.Abb.5)

Durch die Verlagerung der Kolbenstangenbefestigung ins Innere des Treibkolbens werden die auftretenden Momente verkleinert und durch eine reversible Verbiegung der Kolbenstange abgebaut.

Die Konstruktion des Arbeitskolbens geht ebenfalls aus Abb. 5 hervor. Die Abdichtung gegen die Zylinderwand erfolgt einmal durch eine Lippendichtung aus Perbunan, zum anderen durch einen Teflonzylinder mit mehreren Rillen, die eine Art Labyrinthdichtung erzeugen.

Weitere Einzelheiten können aus Abb. 5 entnommen werden.

II 7 Probennahme

Bei den Messungen mit Methylchlorid war die Bestimmung der Reaktionsprodukte erforderlich. Deshalb wurde hier die Reaktion durch adiabatische Abkühlung nach einer frei wählbaren Zeit unterbrochen[17] und stabile Zwischen- und Endprodukte neben Methylchlorid gaschromatografisch analysiert.

Zu diesem Zweck ist im Arbeitszylinder eine Öffnung vorhanden. Diese Öffnung wird vor jedem Versuch durch eine Folie verschlossen. Über die Folie wird das Probennahmeventil, das in Abb. 6 dargestellt ist, geschraubt. Dann wird das zu untersuchende Gasgemisch eingefüllt.

Wenn der Treibkolben in den Bereich seiner Endstellung fährt, öffnet er einen Kontakt. Dadurch wird nach einer einstellbaren Verzögerungszeit der Strom durch die Spule 1 des Probennahmeventils abgeschaltet. Durch Druckfedern 2 und 3 wird ein Stahlstift 4 bewegt, in den ein Bolzen 5 mit kreuzförmigen Schneiden eingeschraubt ist. Dadurch wird die Folie angeritzt. Die angestochene Folie zerplatzt durch die Wirkung des Gasdruckes im Arbeitszylinder und das zu untersuchende Gasgemisch kann durch ein Rohr 6 in ein Auffanggefäß aus Glas (Abb. 7, Pos. 7) von 5 l Fassungsvermögen entweichen.

Da die Umsätze an Methylchlorid nur sehr gering sind und die Empfindlichkeit des Chromatographen für eine unmittelbare Probennahme nicht ausreichte, mußte das aufgefangene Gemisch konzentriert werden. Nach mehreren unbefriedigenden Lösungen wurde folgende Konstruktion gewählt.
(s. dazu Abb. 7)

Das Gemisch wird durch eine gleichzeitig als Probengefäß dienende Kühlfalle gepumpt und auskondensiert.(Pos.8) Die Temperatur der Kühlfalle wird durch flüssigen Stickstoff auf 77 K gehalten. Die Kühlfalle ist durch einen Kugelschliff mit dem Auffanggefäß verbunden.

An die Kühlfalle sind zwei Dreiwegehähne 9 und ein Rotaflo-Hahn 10 angeschlossen. Die Dreiwegehähne können so geschaltet werden, daß die Kühlfalle mit dem Auffang-

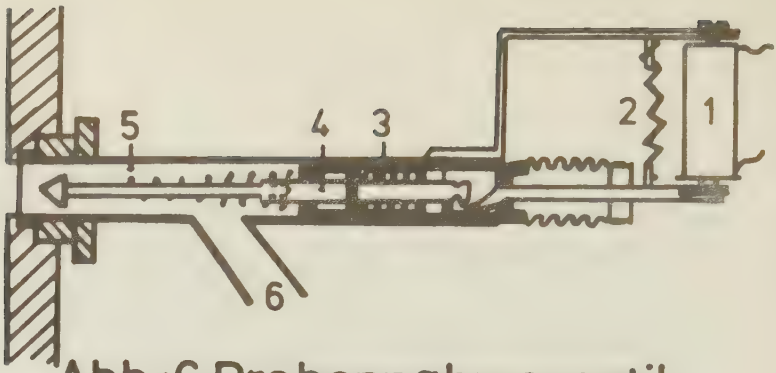


Abb.:6 Probennahmeventil

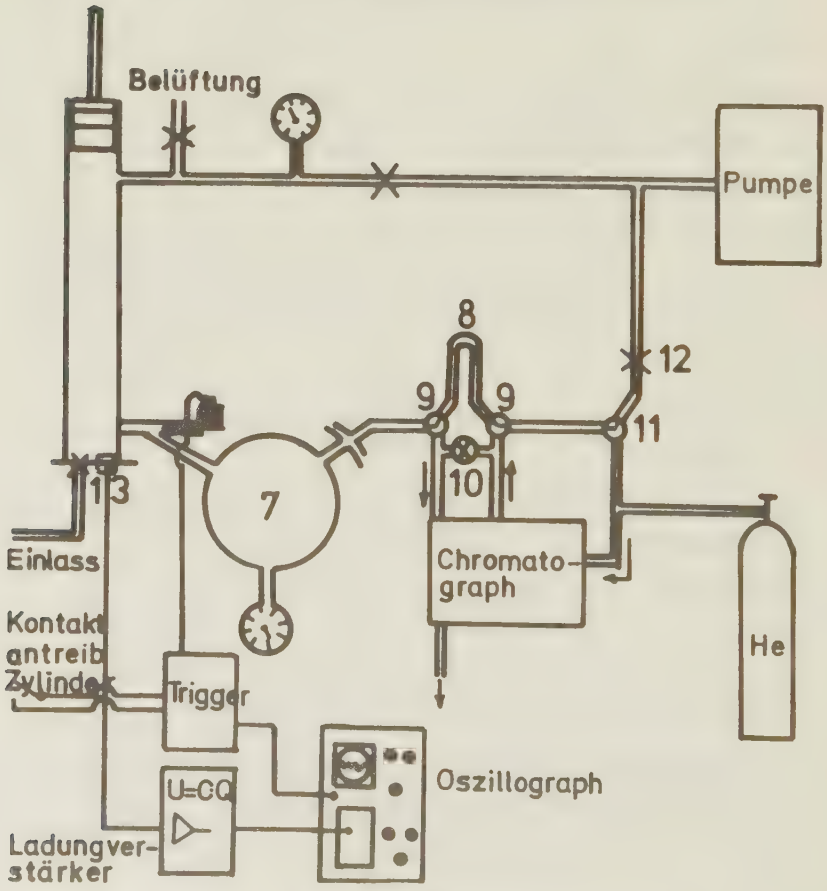


Abb.:7 Messeinrichtung

gefäß und der Drehschieberpumpe oder mit dem Chromatographen verbunden ist.
Der Rotaflohahn wird im ersten Fall geöffnet, damit der Heliumstrom durch den Chromatographen aufrechterhalten bleibt.
Zwischen Kühlfalle und Pumpe befindet sich ein weiterer Dreiwegehahn 11, über den das Auffanggefäß evakuiert oder mit Helium gefüllt werden kann.
Das Dosierventil 12 dient der Regulierung der Strömungsgeschwindigkeit während des Ausfrierens. Die Kühlfalle ist mit Glasperlen gefüllt, damit die meist festen Kondensate vom Gasstrom nicht mitgerissen werden können.
Das Volumen der Kühlfalle wurde so gewählt, daß nach dem Auftauen ein Überdruck von etwa 1 atm entstand. Dadurch wird vermieden, daß bei der Probengabe Störungen durch unterschiedlichen Druck entstehen.
Der Konzentrationseffekt der Kühlfalle wurde durch Eichmessungen bestimmt. Es ergab sich ein Faktor 101. Dies stimmt sehr genau mit dem Verhältnis der Volumina von Kühlfalle und Auffanggefäß überein, die durch Auswiegen mit Wasser bzw. Quecksilber bestimmt wurden. Eine vollständige Auskondensation ist somit gewährleistet.
Es wurde ein Gaschromatograph mit Temperaturprogramm benutzt (F$_6$, Bodenseewerk Perkin- Elmer), als Trennsäule diente eine porapak Q-Säule. (Waters Associates Inc.)

II 8. Druckmessung

Der zeitliche Druckverlauf wird von einem Quarz in der Bodenplatte des Arbeitszylinders (Abb. 7,13) aufgenommen. Die im Aufnehmer erzeugten Ladungen werden in einem speziellen Ladungsverstärker (Kistler) in ein analoges Spannungssignal umgewandelt. Dieses Signal wird einem Speicheroszillographen zugeführt. Die Triggerung des Oszillographen erfolgt durch einen Kontakt, der vom Treibkolben unmittelbar vor Kompressionsende ausgelöst wird. Der Ladungsverstärker kann in einem gesonderten Gerät zusammen mit dem Quarzaufnehmer geeicht werden.

Der Ladungsverstärker wurde bei allen Messungen auf den gleichen Wert eingestellt, damit Einflüsse durch Nichtlinearitäten ausgeschaltet bleiben. Die Linearität der Oszill - graphenablenkung ,insbesonders die Linearität des Verstärkereinschubs wurden durch ein Spannungsnormal überprüft. Es konnten geringe Abweichungen festgestellt werden, die in der Auswertung der Oszillogramme mit berücksichtigt wurden.

III. Untersuchungen über das Selbstzündungsverhalten einiger Kohlenwasserstoff-Luft-Gemische

III 1. Problemstellung

Das Selbstzündungsverhalten mehrerer Kohlenwasserstoff-Luft-Gemische wurde in den letzten Jahren an den beiden Kompressionsanlagen des Instituts für Phys. Chemie in Göttingen untersucht. Ein Großteil der Arbeiten erstreckt sich über Messungen an gesättigten Kohlenwasserstoffen.[2] Neben einer genauen Auswertung der Induktionszeiten nach verschiedenen Parametern[13] erfolgten auch Analysen der während der Induktionszeiten gebildeten Zwischenprodukte.[18] Wegen der ungeheuren Vielzahl an möglichen Einzelreaktionsschritten lassen sich die experimentellen Befunde nur sehr schwer in ein gemeinsames Reaktionsschema einordnen.[19-23] Außerdem stellt die auf die Induktionszeit folgende Explosion meist eine Kombination aus Wärme- und Kettenexplosion dar,[24] so daß das Ende der Induktionszeit nicht durch eine rein kinetische Größe, z. B. eine kritische Radikalkonzentration, sondern auch durch andere, z.B. eine kritische Wärmeentwicklung, bestimmt wird. Trotzdem stellt man beim Vergleich der einzelnen Systeme Gemeinsamkeiten in den Abhängigkeiten von verschiedenen Parametern fest. Damit Rückschlüsse auf möglicherweise geschwindigkeitsbestimmende Reaktionen gegeben wer-

den können, sollten die Untersuchungen von Struktur- und Kettenlänge sehr unterschiedliche Moleküle erfassen. Die Arbeiten wurden deshalb auch auf Alkohol-, Keton-, Schwefelkohlenstoff-, und Wasserstoff- Luft- Gemische ausgedehnt. Über das Selbstzündungsverhalten von Olefin -Luft- Mischungen wurden an der adiabatischen Kompressionsanlage bisher keine Untersuchungen durchgeführt. Für die phänomenologische Beschreibung der Kohlenwasserstoffoxidation erschienen daher solche Experimente nützlich zu sein. Damit der Einfluß der Doppelbindung festgestellt werden kann, sollte der zu untersuchende ungesättigte Kohlenwasserstoff möglichst wenig einfache Kohlenstoffbindungen aufweisen. Da Äthylen wegen der hohen erforderlichen Zündtemperaturen nicht in Frage kam, wurde Propylen gewählt. Außerdem wird Propylen häufig als Zwischenprodukt bei der Oxidation gesättigter Kohlenwasserstoffe nachgewiesen.

Auch aus dem Einfluß von Zusätzen können Schlüsse auf den evtl. Reaktionsmechanismus gezogen werden. Bisher wurde nur der Einfluß von Peroxiden, Aldehyden und Sauerstoff auf die Induktionszeiten untersucht. Über die Einflüsse von Olefinzusätzen liegen bisher keine vergleichbaren Daten vor. Hierzu sollten orientierende Messungen durchgeführt werden.

III 2. Meßverfahren

a) C_3H_6-O_2-Ar-Gemische

Die mit Propylen-Luft-Gemischen erreichbaren Temperaturen reichen auch bei hohen Kompressionsverhältnissen nicht zur Selbstzündung während der Beobachtungszeit aus, weil der Adiabatenexponent für ein solches Gemisch zu klein ist. Der Luftstickstoff wurde deshalb durch die äquivalente Menge Argon mit einem höheren Exponenten $\varkappa$ ersetzt.

Die einzelnen Komponenten des Systems sind gasförmig und können gewöhnlichen Stahlflaschen entnommen werden. Es wurden Reinstgase der Firma Messer-Griesheim mit einer Reinheit von mehr als 99,9% verwandt.

Die Gase werden einzeln durch ein Reduzierventil, ein Dosierventil und einen Kapillarströmungsmesser geführt und danach gemischt. Die Strömungsmesser sind geeicht und gestatten die Vorgabe beliebiger Mischungen.

Die gemischten Gase gelangen durch ein Ventil im Bodenstück des Arbeitszylinders (s. Abb.7) in die Apparatur und können durch eine Kapillare am anderen Ende des Arbeitszylinders wieder entweichen. Der Strömungswiderstand der Kapillare ist beachtlich, so daß durch einen konstanten Fluß an Argon als Hauptkomponente bei Variation der Mischungsverhältnisse dafür gesorgt werden muß, daß sich der Gesamtdruck an den Strömungsmessern nicht ändert.

Die Apparatur wird einige Minuten gespült und dann das Bodenventil geschlossen. Der Arbeitszylinder kann danach

durch die Kapillare auf den gewünschten Anfangsdruck abgepumpt werden. Damit ist die Anlage schussbereit. Einzelheiten zur Bedienung der Anlage werden in Kap IV am Beispiel einer Messung geschildert.

b) C_7H_{16}- Luft- Gemische mit C_3H_6- Zusätzen

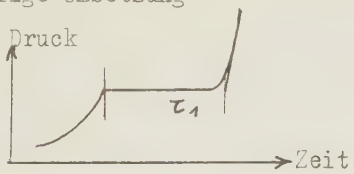
Der Luftstrom (synth. Luft) wird hinter dem Druckminderer der Stahlflasche in zwei Hälften geteilt. In jeden Luftstrom ist ein Regulus geschaltet, um die Strömungsgeschwindigkeiten unabhängig voneinander variieren zu können. Zwei $CaCl_2$- Trockentürme nehmen etwa vorhandenes Wasser auf. Nach der Trocknung wird der eine Gasstrom durch einen thermotastierten Sättiger mit n - Heptan (p.a.) geleitet. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde wesentlich kleiner gewählt als die in Vorversuchen bestimmte Geschwindigkeit, bei der gerade noch Sättigung eintrat. Über die bekannte Dampfdruckkurve[22] kann der Anteil an C_7H_{16} in der aus dem Sättiger tretenden Luft bestimmt werden. Je nach gewünschten stöchiometrischen Verhältnissen und Zusatzkonzentrationen werden der gesättigte Luftstrom, der zweite Luftstrom, und der Propylenstrom getrennt eingestellt, gemischt und in die Apparatur geleitet. Hierzu gilt das unter a) Gesagte analog.

III 3. Auswertungsverfahren

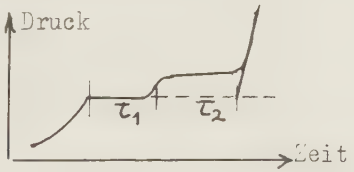
Die Selbstzündung von Kohlenwasserstoff-Luft- Gemischen erfolgt bei adiabatischer Kompression erst nach einer

gewissen,von verschiedenen Parametern abhängigen Induktionszeit. Die Selbstzündung äußert sich in einem plötzlichen Druck- und Temperaturanstieg, wenn für isochore und adiabatische Bedingungen gesorgt wird, wie es bei der verwendeten Anlage der Fall ist. Je nach Struktur des Moleküls und Wahl der Parameter erfolgt die Selbstzündung einstufig oder zweistufig.

a) einstufige Umsetzung



b) zweistufige Umsetzung



Aus den beiden Diagrammen ist die Definition der beiden Induktionszeiten τ_1 und τ_2 unmittelbar ersichtlich.
In den im folgenden beschriebenen Messungen ist die Abhängigkeit dieser Induktionszeiten von verschiedenen Parametern bestimmt worden. Die Induktionszeiten wurden aus dem oszillografisch gespeicherten Druckverlauf im Arbeitszylinder nach Kompressionsende bestimmt. Außerdem kann aus den Oszillogrammen der Enddruck und über die Formel

$$T_E = T_o \cdot \frac{P_E}{\varepsilon}$$

ε = Kompressionsverh.
T_o = Anfangstemperatur

die Kompressionsendtemperatur berechnet werden.

III 4. Messergebnisse mit Diskussion

a) C_3H_6- O_2- Ar - Mischungen

Die Messungen wurden bei einem vorgegebenen Kompressionsverhältnis durchgeführt. Eine Abhängigkeit der Endtemperatur vom Verhältnis C_3H_6:O_2 oder vom Anfangsdruck konnte innerhalb der vorgenommenen Variationen nicht festgestellt werden. Es ergab sich ein Wert von 790 K. Schwankungen in T_o verändern diesen Wert um einige Grad, jedoch konnten keine eindeutigen Abhängigkeiten festgestellt werden; Die Angabe einer mittleren Temperatur erscheint daher ausreichend.

Größerer Wert wurde auf die Bestimmung der Abhängigkeit der Induktionszeiten vom stöchiometrischen Verhältnis und vom Gesamtdruck gelegt, da in diesen mehr Ansatzpunkte zur Interpretation enthalten sind als in einer Bestimmung der Temperaturabhängigkeit.

Obwohl diese beiden Größen sehr stark variiert wurden, konnte vom Druckverlauf her in keinem Fall eine zweistufige Umsetzung beobachtet werden.Tabelle 1 enthält daher nur die Gesamtinduktionszeiten.

Abb. 8 zeigt die Abhängigkeit der Induktionszeiten vom stöchiometrischen Verhältnis mit dem Enddruck als Parameter, Abb.9 die Abhängigkeit vom Enddruck mit dem stöchiometrischen Verhältnis als Parameter.

Aus Abb.8 geht hervor, daß die Induktionszeiten in der

Nähe des stöchiometrischen Verhältnisses 1 ein Minimum besitzen. Diese Erscheinung wurde auch bei anderen Kohlenwasserstoffen beobachtet.[2] Weiterhin ist ersichtlich, daß die Abhängigkeit der Induktionszeit von der Gemischzusammensetzung etwa in einer Form

$$\tau = a \cdot \lambda^{n} \text{ bzw. } \quad \tau = b \cdot \lambda^{-m} \quad n,m > 0$$

wiedergegeben werden kann.

Die Abhängigkeit ist auf der "mageren" Seite ($\lambda < 1$) stärker ausgebildet als auf der "fetten" Seite.

Da die Sauerstoffkonzentration sich beim Übergang vom Messpunkt mit der magersten Zusammensetzung zu dem mit der fettesten nur um etwa 20% ändert, ist diese Abhängigkeit im wesentlichen auf die Brennstoffkonzentration zurückzuführen.

Das Minimum der Induktionszeiten deutet darauf hin, daß im fetten und mageren Gebiet unterschiedliche Phänomene zur Explosion führen. In Abb.9 ist deutlich zu erkennen, daß auch die Druckabhängigkeit der Induktionszeiten bei einem Übergang eine Änderung erfährt.

In den Abb.8a und 9a werden die ermittelten Abhängigkeiten mit denen von anderen Systemen verglichen.[16,14] Eine Interpretation der sicherlich augenscheinlichen Ähnlichkeiten ist wenig sinnvoll, da weder das Zahlenmaterial noch die Kenntnisse über die ablaufenden Reaktionen ausreichen, dieser den spekulativen Charakter zu nehmen.

Bemerkenswert ist allerdings, daß die Steigungen der Grenztangenten im mageren Bereich nicht stoffspezifisch zu sein scheinen.

Bei den Messungen mit C_3H_6- O_2- Gemischen konnte aber ein wesentlicher Unterschied im Zündverhalten zu dem von gesättigten Kohlenwasserstoffen festgestellt werden: Auch im mageren Bereich erfolgt die Zündung stets einstufig.

Für dieses Verhalten kann man mehrere Interpretationen vornehmen. Nimmt man an, daß die zweistufige Zündung von einer Fortsetzung des "Kaltflammengebietes" in das Gebiet scharfer Explosion herrührt, dann könnte man folgern, daß die Versuchsbedingungen für die Propylen-Mischungen außerhalb dieser Fortsetzung liegen. Da das qualitative Verhalten in beiden Fällen gleich ist, wäre zu vermuten, daß die Vorreaktion das Entstehen der Explosion nur unwesentlich beeinflußt.[26]

Die Annahme, daß bei der zweistufigen Umsetzung während der Vorreaktion ein Zwischenprodukt entsteht, das die Weiterreaktion hemmt, und daß erst nach Abbau dieses Zwischenproduktes eine Explosion erfolgen kann, verlangt, daß die Bildung dieses Zwischenproduktes bei der Propylenoxidation nicht mit der Freisetzung von Energie verbunden ist. Allerdings kann auch Propylen selbst ein solcher Inhibitor sein.

b) Wirkung von C_3H_6- Zusätzen auf die Induktionszeiten von n- Heptan- Luft- Gemischen

Bei den bisherigen Untersuchungen über die Einflüsse von Zusätzen auf die Induktionszeiten wurde meist eine Verkürzung der 1.Stufe durch Peroxidzusätze, eine Unabhängigkeit der Induktionszeiten von Aldehydzusätzen und eine Verkürzung der 2. Stufe durch Sauerstoffzusätze festgestellt.[17] Über die Wirkung von Olefinzusätzen unter vergleichbaren Bedingungen liegen keine Ergebnisse vor. Die durchgeführten Messungen hatten rein orientierenden Charakter. Umfangreichere Untersuchungen sollen demnächst durchgeführt werden.

Temperatur und Druck wurden bei allen Messungen konstant gehalten. Die Gemischzusammensetzung wurde so gewählt, daß die einwandfreie Ausbildung einer zweistufigen Explosion gewährleistet war. Die Temperatur betrug 645 K, so daß eine Beeinflussung der Induktionszeiten durch die Eigenoxidation des Propylen ausgeschlossen werden konnte. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 und Abb. 10 zusammengefaßt.

Es zeigt sich, daß durch den Propylenzusatz die Induktionszeit für das Entstehen der kalten Flamme τ_1 verlängert und die Zeitdauer der kalten Flamme τ_2 verkürzt wird. Möglicherweise fängt Propylen Radikale weg, die für das Entstehen der kalten Flamme verantwortlich gemacht wer-

den können, ohne daß dabei das Entstehen der Explosion verzögert wird. Weitergehende Interpretationen vorzunehmen, wäre auch an dieser Stelle zu gewagt.

Tabelle 1 Induktionszeiten von C_3H_6-O_2-Ar- Gemischen

Nr.	Strömungsgeschwindigk.(cm^3/min) Ar	O_2	C_3H_6	p_o(atm)	p_s(atm)	τ(ms)
1)	50	10	1	1	22,5	5,5
2)	"	"	"	0,75	17	7
3)	"	"	"	0,5	11,5	10,5
4)	"	"	"	0,35	8	16
5)	"	"	"	0,3	7	20
6)	"	"	"	0,25	5,5	25
7)	"	9	2	1	22,5	4,5
8)	"	"	"	0,75	17	7,5
9)	"	"	"	0,5	11,5	13
10)	"	"	"	0,35	8	17
11)	"	"	"	0,3	7	22
12)	"	"	"	0,25	5,5	>40
13)	"	8	2,5	1	22,5	6
14)	"	"	"	0,75	17	10
15)	"	"	"	0,5	11,5	18,5
16)	"	"	"	0,35	8	40
17)	"	"	"	0,3	7	>40

Fortsetzung Tabelle 1

Nr.	Strömungsgeschw. (cm^3/min)			p_o(atm)	p_E(atm)	τ(ms)
	Ar	O_2	C_3H_6			
18)	50	10	0,75	1	22,5	9
19)	"	"	"	0,75	17	11
20)	"	"	"	0,5	11,5	17,5
21)	"	"	"	0,35	8	27
22)	"	"	"	0,25	5,5	>40
23)	"	8	3	1	22,5	10
24)	"	"	"	0,7	16	20
25)	"	"	"	0,65	14	25

Tabelle 2 Einfluß von Propylenzusätzen auf die Induktionszeiten eines n-Heptan-Luft- Gemisches

T_E = 645 K ; p_E = 22 atm

1.Versuch

0,5% n-Heptan + 20% Sauerstoff + 80% Stickstoff (= 0,32)

τ_1 = 10 ms ; τ_2 = 7 ms ; τ_g = 17 ms

2.Versuch

dto. + 0,1% Propylen

τ_1 = 16 ms ; τ_2 = 3 ms ; τ_g = 19 ms

3.Versuch

dto. + 0;2% Propylen

τ_1 = 23 ms : τ_2 = 2 ms ; τ_g = 25 ms

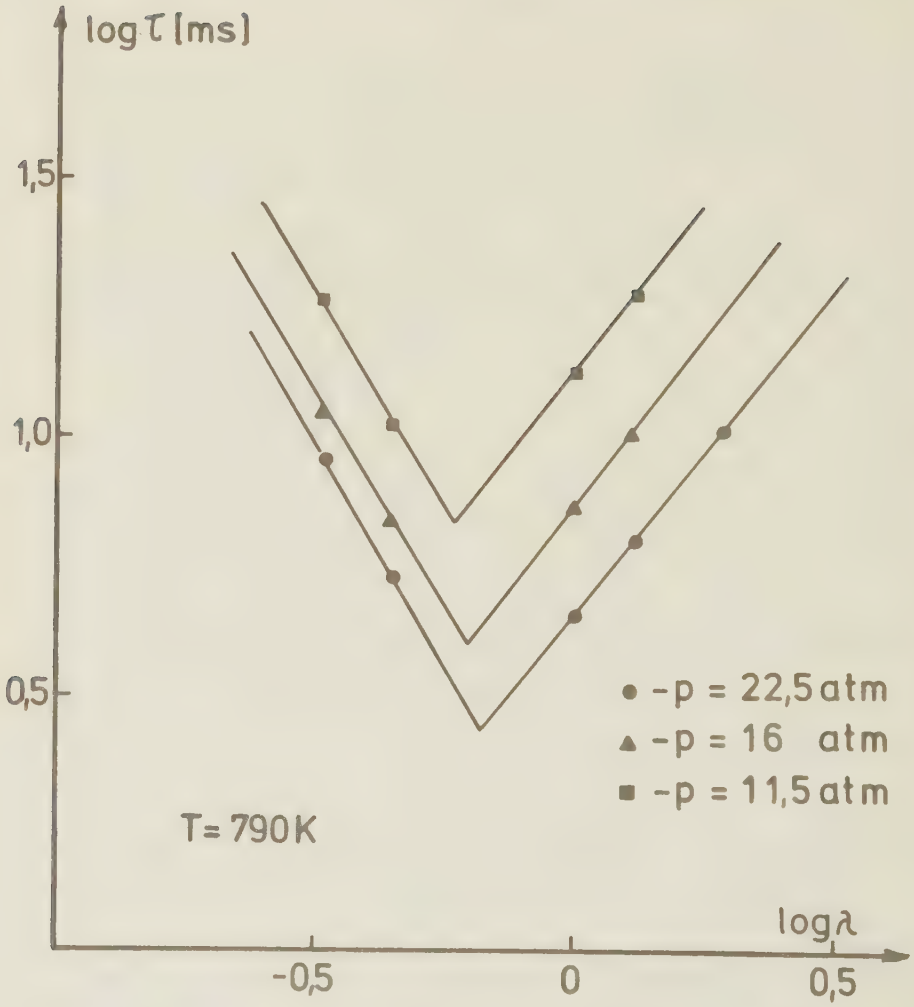


Abb.: 8 Induktionzeiten von C_3H_6-Mischungen in Abhängigkeit von der Gemischzusammensetzung

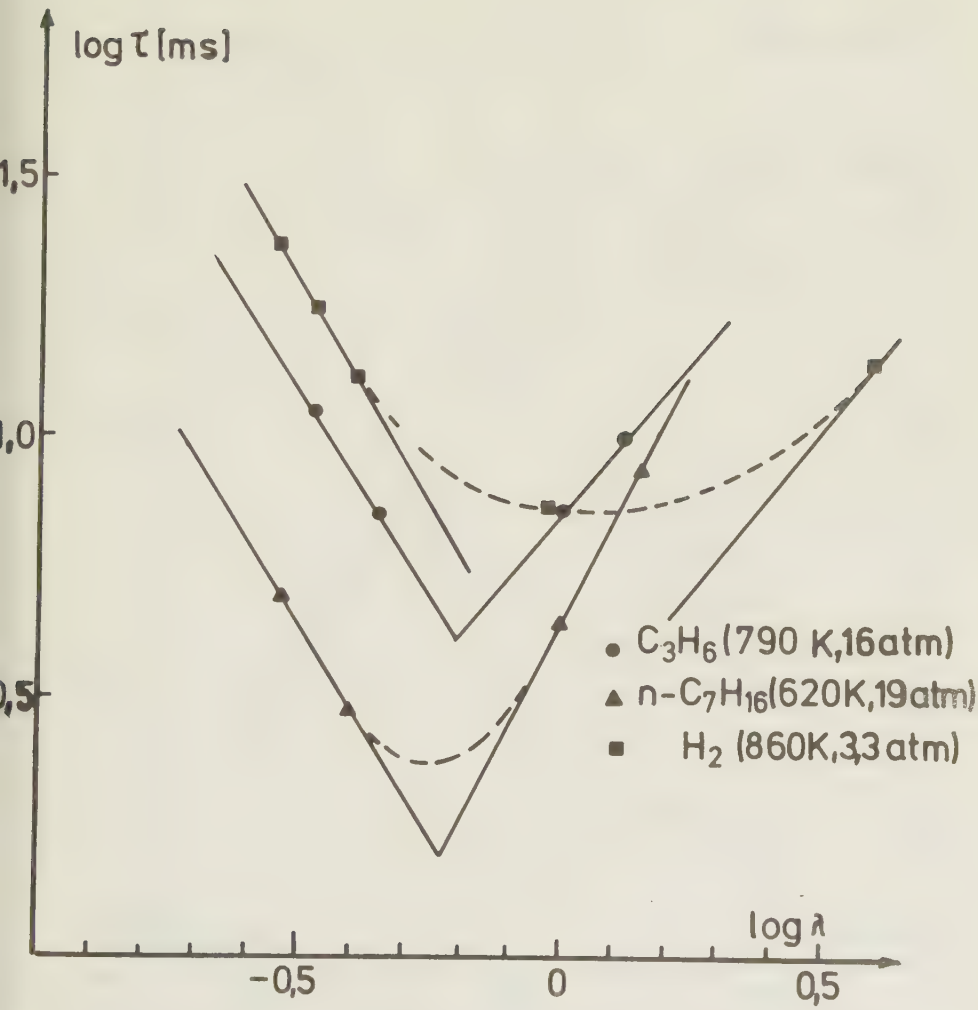


Abb.: 8a Induktionszeiten verschiedener Brennstoff-Luftgemische als Funktion der Gemischzusamensetzung

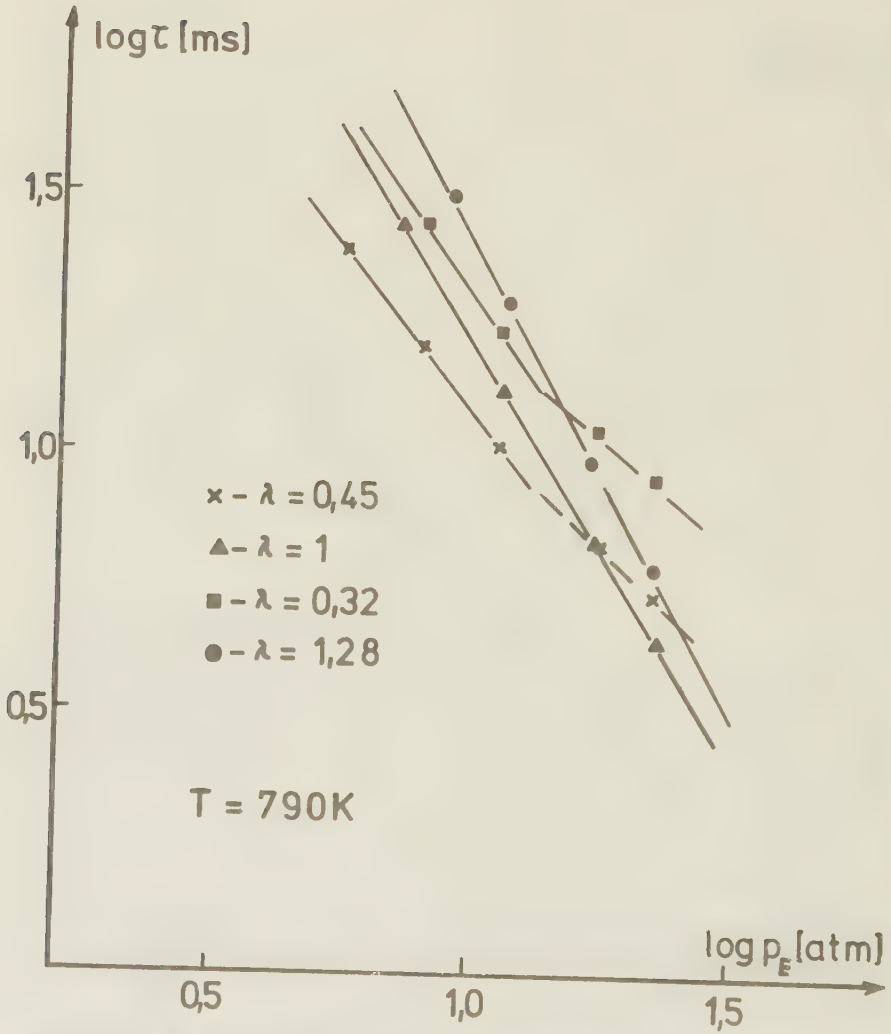


Abb.:9 Abhängigkeit der Induktions-zeiten vom Enddruck

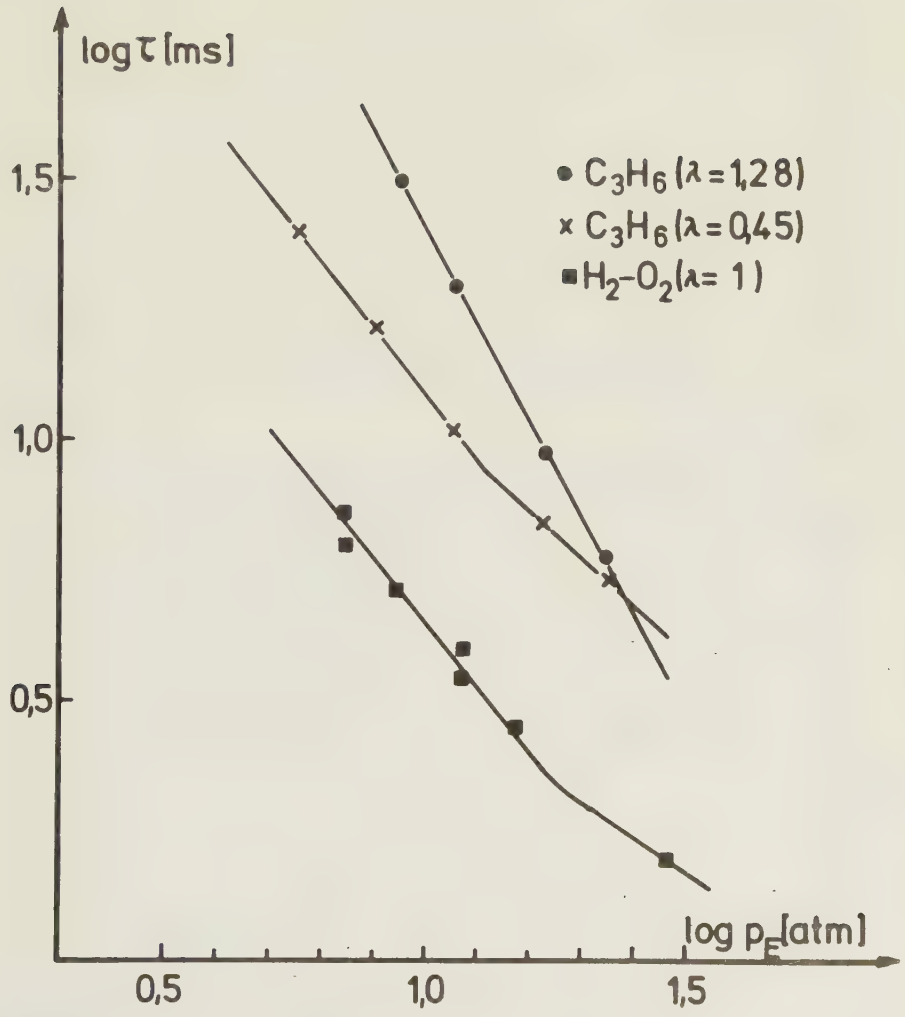


Abb.: 9a Vergleich der Druckabhängigkeiten

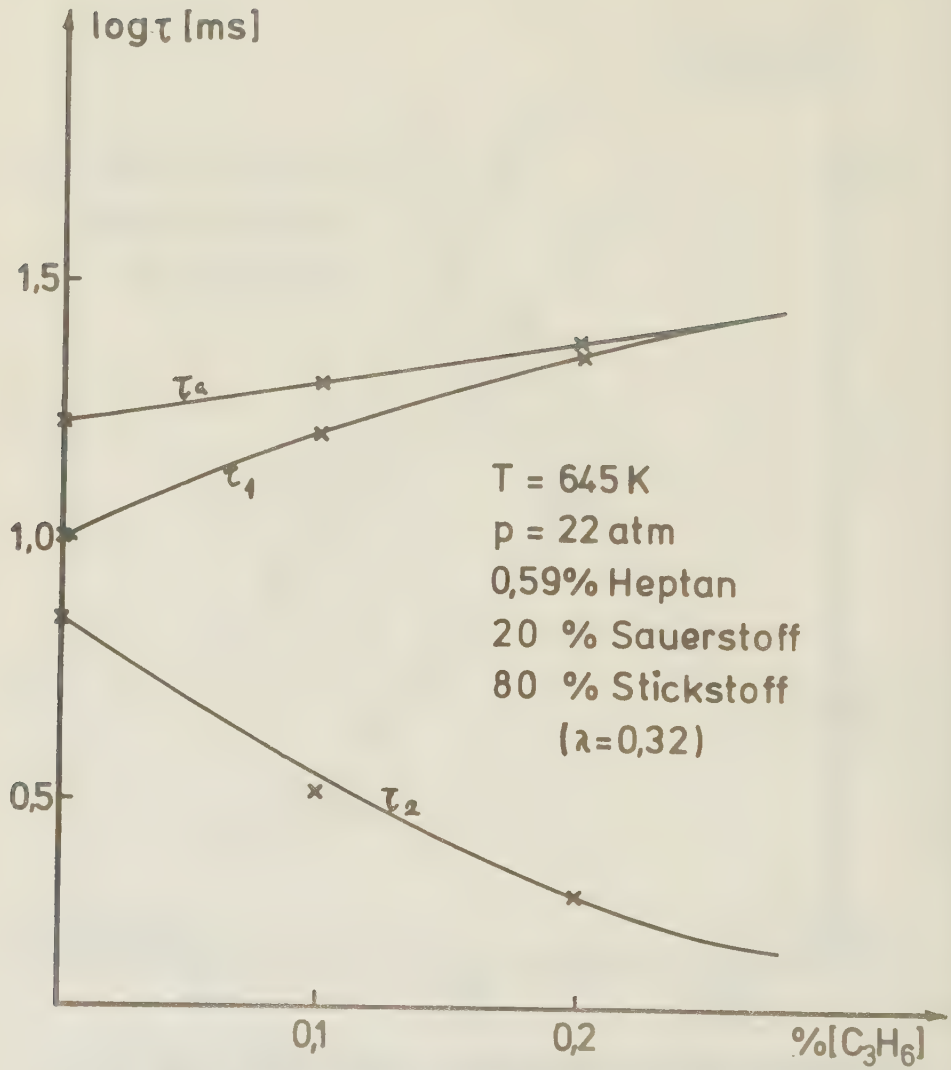


Abb.:10 Abhängigkeit der Induktionszeiten eines n-Heptan-Sauerstoffgemisches von Propylenzusätzen

IV. Der unimolekulare Zerfall von Methylchlorid

IV 1. Problemstellung

Halogenierte Kohlenwasserstoffe können beim thermischen Zerfall im Prinzip sowohl ein Halogenatom als auch den entsprechenden Halogenwasserstoff abspalten. Beide Möglichkeiten sind bisher beobachtet und für eine Anzahl von Molekülen der jeweils günstigste Reaktionsweg bestimmt worden.

In der homologen Reihe der einfachhalogenierten Methane kann die Abspaltung von Halogenwasserstoff bei Methylfluorid[30] und die eines Halogenatoms bei Methyljodid und -bromid als gesichert angenommen werden.

Präzise Arbeiten über Methylchlorid liegen bisher nicht vor. Eine Untersuchung des Methylchloridzerfalls ist aus mehreren Gründen problematischer als bei den restlichen Homologen:

Der Unterschied der Reaktionsenthalpien für beide Reaktionswege ist wesentlich geringer, so daß nicht einer der beiden Wege thermodynamisch stark begünstigt ist und mit großer Wahrscheinlichkeit vorausgesagt werden kann. Ein Vergleich der Homologen untereinander bezüglich der beobachteten Reaktionswege führt zum gleichen Resultat. Die Interpretation der Meßergebnisse, im besonderen hinsichtlich der Entstehung evtl. gefundener Produkte, muß

daher vom möglichen Ablauf beider Reaktionswege ausgehen. Die im Zerfallsschritt entstehenden Cl-Atome - ihre Bildung muß nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit angenommen werden - sind wesentlich reaktionsfreudiger als Jod- oder Bromatome und beeinträchtigen durch sehr schnelle Folgereaktionen eine Bestimmung des ersten Schrittes.
Die Neigung der halogenierten Kohlenwasserstoffe zur Russbildung erschweren die genaue quantitative Auswertung der Meßdaten.
Die Zahl bekannter Untersuchungen über den Methylchloridzerfall ist deshalb erwartungsgemäß gering.
Da das Verfahren der adiabatischen Kompression neben einer qualitativen und quantitativen Analyse der nach verschiedenen Reaktionszeiten gebildeten Produkte auch die Möglichkeit zur Zugabe von Radikalfängern in beliebiger Konzentration bietet, erschien eine Untersuchung des unimolekularen Zerfalls von Methylchlorid erfolgversprechend.

IV 2. Thermodynamische Daten

Existieren für den Ablauf einer chemischen Reaktion mehrere Reaktionskanäle, so kann aus dem Vergleich der Reaktionsenthalpien für die einzelnen Kanäle der günstigste Weg in etwa vorausgesagt werden. Für den Zerfall von Methylchlorid sind vier Möglichkeiten vorhanden:

a) $CH_3Cl \longrightarrow CH_3 + Cl$

b) $CH_3Cl \longrightarrow CH_2 + HCl$

c) $CH_3Cl \longrightarrow CHCl + H_2$

d) $CH_3Cl \longrightarrow CH_2Cl + H$

In den JANAF Thermochemical Tables[31] werden für die Bildungsenthalpien der einzelnen Komponenten folgende Werte angegeben:

$\Delta H^o_{f,o}(CH_3Cl) = -18{,}76 \pm 0{,}17$ kcal/Mol

$\Delta H^o_{f,o}(CH_3) = 35{,}02 \pm 0{,}2$ kcal/Mol

$\Delta H^o_{f,o}(Cl) = 28{,}52 \pm 2$ kcal/Mol

$\Delta H^o_{f,o}(CH_2) = 92{,}25 \pm 1$ kcal/Mol

$\Delta H^o_{f,o}(HCl) = -22{,}02 \pm 0{,}05$ kcal/Mol

$\Delta H^o_{f,o}(CHCl) = 79{,}9 \pm 10$ kcal/Mol

$\Delta H^o_{f,o}(H) = 51{,}7 \pm 0{,}2$ kcal/Mol

H.H. Wagner und F.Zabel[32] bestimmten die Bindungsenthalpie von CH_2 aus dem Ketenzerfall zu 86 ± 4 kcal/Mol. Mit einem neueren Wert für Keten[33] ergibt sich ein Wert von 89.4±4 kcal/Mol. Die JANAF-Daten liegen somit innerhalb der Fehlergrenzen. Aus einem Vergleich der Bildungsenthalpien von einfachhalogenierten Methanen kann die von CH_2Cl zu etwa 28 kcal/Mol abgeschätzt werden. Damit ergeben sich für die Reaktionsenthalpien der genannten vier Reaktionswege folgende Werte:

$\Delta H_R(a) = 82$ kcal/Mol ; $\Delta H_R(b) = 89(86)$ kcal/Mol

$\Delta H_R(c) \cong 100$ kcal/Mol ; $\Delta H_R(d) \cong 100$ kcal/Mol

IV 3. Ergebnisse bisher vorliegender Untersuchungen

C.R.Masson und E.W.Steacie[34] untersuchten den photosensibilisierten Zerfall von Methylchlorid in einem Temperaturbereich von 72°C - 328°C. Der Druckbereich betrug 10-640 mm Hg. Bei Drucken in der Nähe der oberen Druckgrenze geben sie folgenden Mechanismus an:

1) $(6^3P_1)Hg + CH_3Cl \longrightarrow CH_3 + Cl + (6^1S_0)Hg$
2) $CH_3 + CH_3Cl \longrightarrow CH_4 + CH_2Cl$
3) $Cl + CH_3Cl \longrightarrow HCl + CH_2Cl$
4) $CH_2Cl + CH_2Cl \longrightarrow C_2H_4Cl_2$
5) $Hg + CH_2Cl \longrightarrow HgCl + CH_2$
6) $HgCl + HgCl \longrightarrow Hg_2Cl_2$
7) $CH_2 + CH_2 \longrightarrow C_2H_4$

Über die Größe der einzelnen Reaktionsgeschwindigkeiten werden keine Angaben gemacht. Es wurde lediglich der bei der Desaktivierung 1) wirksame Stoßquerrschnitt von Methylchlorid bestimmt.

Bei Temperaturen um 800°C und Drucken von 10 - 35 mm Hg nehmen Shilov und Sabirova[35] folgenden Mechanismus an :

8) $CH_3Cl \longrightarrow CH_3 + Cl$
9) $CH_3 + CH_3Cl \longrightarrow CH_4 + CH_2Cl$
10) $Cl + CH_3Cl \longrightarrow HCl + CH_2Cl$
11) $CH_2Cl + CH_2Cl \longrightarrow C_2H_4Cl_2$

12) $CH_2Cl + CH_3Cl \longrightarrow CH_2Cl_2 + CH_3$

13) $C_2H_4Cl_2 \longrightarrow C_2H_3Cl + HCl$

14) $C_2H_3Cl \longrightarrow C_2H_2 + HCl$

Unter der Annahme, daß Reaktion 12) wesentlich langsamer abläuft als die Reaktionen 11),13)und 14), bestimmten sie aus der HCl - Produktion die Geschwindigkeitskonstante des Zerfallsschrittes.

Ihre in einem Strömungssystem mit angeschlossenem Massenspektrometer gefundenen Produkte können mit diesem Mechanismus qualitativ und quantitativ in Einklang gebracht werden. Allerdings werteten sie ihre Meßergebnisse nach erster Ordnung aus, obwohl man annehmen kann, daß der Zerfall unter ihren Versuchsbedingungen nach zweiter Ordnung abläuft. Erst in einer in Zusammenarbeit mit diesen Autoren entstandenen Veröffentlichung von E.A. Holbrook[36] wird dieser Fehler berücksichtigt.

Für eine mittlere Temperatur von 1115 K wird für die Geschwindigkeitskonstante im Niederdruckbereich ein Wert von

$$k_0 = (1{,}86 \pm 0{,}21) \cdot 10^{14} cm^3/Mol\,sec$$

angegeben.

Für den Hochdruckbereich liegen bisher keine experimentellen Daten vor. Bei Untersuchungen am Stoßwellenrohr[37]

konnten Äthylen und Azetylen als Produkte nachgewiesen werden. Rußbildung und schnelle Folgereaktionen verhinderten eine Bestimmung des Zerfallsschrittes.
Theoretische Arbeiten über den unimolekularen Zerfall von Methylchlorid wurden von K.A. Holbrook[36] und W.Forst und P.St. Laurent[38] veröffentlicht. Es wird jeweils versucht, unter Benutzung des von Shilov et al. bestimmten Wertes für die Aktivierungsenergie im Niederdruckbereich (85,5 kcal/Mol) die Absolutwerte der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung theoretisch vorauszusagen.
K.A. Holbrook[39] wendete dabei die einfache Slatersche Theorie an, W. Forst und P.St. Laurent benutzten die quantenmechanische Formulierung der Marcus-Rice-Theorie für unimolekulare Reaktionen. Die Abweichungen zwischen Theorie und Experiment sind so beträchtlich, daß auf nähere Einzelheiten an dieser Stelle nicht eingegangen zu werden braucht.

IV 4. Theoretische Berechnungen

a) Niederdruckgeschwindigkeitskonstante k_0

Die Theorie unimolekularer Reaktionen ist mittlerweile soweit verfeinert worden, daß eine zuverlässige Vorausberechnung der Niederdruckgeschwindigkeitskonstanten k_0 erfolgen kann. Es seien hier nur die Arbeiten von J.Troe und H.Gg. Wagner[41] erwähnt, deren Ergebnisse in den fol-

genden Berechnungen verwandt werden.

Danach gilt :

$$k_o = Z \cdot \frac{\varrho_{vib}(E_o)}{Q_{vib}} \cdot \exp\left(-\frac{E_o}{RT}\right) \cdot A(T)$$

$\varrho_{vib}(E_o)$ entspricht der Dichte der Schwingungszustände bei der Dissoziationsenergie E_o und läßt sich nach der Formel

$$\varrho_{vib}(E_o) = \frac{(E_o + E_z)^{s-1}}{(s-1)! \prod_{i}^{s} \varepsilon_i}$$

näherungsweise berechnen.

(E_z = Nullpunktsenergie aller s Oszillatoren, ε_i = Eigenenergie der i-ten Normalschwingung)

Die Schwingungszustandssumme Q_{vib} ergibt sich aus der Gleichung

$$Q_{vib} = \prod_{i=1}^{s} \left(1 - \exp\left(-\frac{\Theta_i}{T}\right)\right)^{-1}$$

(Θ_i = charakt. Temperatur der i-ten Eigenschwingung)

Die gaskinetische Stoßzahl Z erhält man aus

$$Z = \sqrt{\frac{8 \pi RT(M_a + M_b)}{M_a \cdot M_b}} \cdot N_L \cdot \sigma_{ab} \cdot [M]$$

(M_a, M_b = Masse der Stoßpartner, N_L = Loschmidtsche Zahl, σ_{ab} = mittlerer Stoßdurchmesser von a und b, $[M]$ = Gesamtkonzentration).

Die Größe A(T) ist halbempirisch und beträgt etwa 0,1 RT. Mit den aus spektroskopischen Daten bestimmten Werten für

die neun Eigenschwingungen des Methylchlorids[38] (Tabelle IV 1) und unter der Annahme, daß die Aktivierungsenergie im Hochdruckbereich gleich der aus thermodynamischen Daten erhaltenen Reaktionsenthalpie ist, kann nach der anfangs genannten Formel die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung berechnet werden.
A(T) bleibt als Parameter erhalten und kann in gewissen Grenzen dazu benutzt werden, Experiment und Theorie besser anzupassen.

Tabelle IV 1 Daten der Eigenschwingungen von CH_3Cl

Nr.	$\nu_i(cm^{-1})$	ϑ_i(K)	ε_i(cal/Mol)
1	2879	4117	8151.66
2	1355	1938	3837.24
3	732	1047	2073.06
4	3048	4359	8630.82
5	3048	4359	8630.82
6	1460	2088	4134.24
7	1460	2088	4134.24
8	1020	1459	2888.82
9	1020	1459	2888.82

Mit diesen Werten erhält man für eine Temperatur von 1115 K mit ΔH_R = 82 kcal/Mol:
$Z = 10^{14,49} \cdot [M]$ cm^3/Molsec; $\alpha_{vib} = 5,6$; $\beta_{vib} = 445$ Mol/cal
und

$$k_o = 10^{0,68} \cdot [M] \cdot A(T) \cdot cm^3/cal \cdot sec$$

b) Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

Die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wird nach der Theorie unimolekularer Reaktionen von Rice, Ramsberger und Kassel berechnet. Mit dem theoretisch bestimmten Verlauf der sog. "Fall-off-Kurve", dem berechneten Wert der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung und dem in dieser Arbeit gemessenen Absolutwert bei jeweils der gleichen Temperatur kann sowohl die Reaktionsordnung der Messungen als auch die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung abgeschätzt werden.

Der Parameter s der Kasselschen Theorie wird nach einem Vorschlag von Troe und Wagner[41] durch die Zahl der effektiven Oszillatoren ersetzt, wobei diese Zahl aus der Temperaturabhängigkeit der Schwingungszustandssumme zu

$$s_{eff} = - T^{-1} \cdot \frac{\partial \ln Q_{vib}}{\partial 1/T}$$

berechnet werden kann.

Weiterhin gehen in der Kasselschen Theorie die Dissoziationsenergie E_0 in einen Parameter B und die Gesamtkonzentration M in einen Parameter D ein.

Die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten kann durch ein nicht geschlossen lösbares Integral der Parameter s, B, und D wiedergegeben werden. Werte für dieses Integral sind von J. Emmanuel[42] punktweise berechnet und tabelliert worden. Für fest vorgegebene Werte für s und B

erhält man die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Parameter D. Der Schnittpunkt D_X der Grenztangenten für Hoch- und Niederdruckbereich wird nach der Formel

$$D_X = \log(N_0/RT\cdot(s-1)+\log(1+\frac{s-1}{D}+\frac{(s-1)(s-2)}{D\cdot D}+\frac{(s-n)!}{D^n})-$$

$$-\log(s-1)!$$

ermittelt. Die graphische Auftragung der Ergebnisse für eine Temperatur von 1115 K erfolgt erst bei der Darstellung der eigenen Meßergebnisse.

IV 5. Vergleich der experimentell und theoretisch bestimmten Geschwindigkeitskonstanten k_o

Bei den Berechnungen in IV 4 wurde die Temperatur so gewählt, daß ein direkter Vergleich mit dem von Shilov et al. experimentell bestimmten Wert für k_o möglich ist. Hält man beide Werte gegeneinander,

$$k_o(\text{Theor.}) = 10^{0,68} \cdot M \cdot A(T)\ \text{cm}^3/\text{sec}\cdot\text{cal}$$
$$k_o(\text{Exper.}) = 10^{0,27} \cdot M \cdot 10^4\ \text{cm}^3/\text{sec}\cdot\text{Mol}$$

so ergibt sich für A(T) etwa 4 kcal/Mol. Zu erwarten wäre jedoch ein zehn- bis zwanzigmal kleinerer Wert.
Diese Diskrepanz kann sowohl durch fehlerhafte Interpretation der Meßergebnisse, als auch durch falsche thermodynamische Daten hervorgerufen werden. Versucht man je-

doch, den Wert der Aktivierungsenergie im Hochdruckbereich bei der Berechnung von k_o so zu wählen, daß für einen angenommenen $\Delta(T)$-Wert von 0,25 kcal/Mol Experiment und Theorie übereinstimmen, so erhält man für E_o 70 kcal/Mol.
Da die Autoren für die Aktivierungsenergie im Niederdruckbereich, die nach der Formel

$$\Delta E\ (k_o) = E_o - s_{eff} \cdot RT + RT/2$$

etwa 5,5 kcal/Mol unter E_o liegen sollte, bereits einen Wert von 85,5 kcal/Mol bestimmten, muß an der Konsistenz ihrer Messungen gezweifelt werden.
Unzulänglichkeiten von Seiten der Theorie können mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden, da Berechnungen auf der Grundlage der angegebenen Formeln auch bei komplizierteren Molekülen das Verhalten im Niederdruckbereich sehr gut voraussagen konnten.[41]
Selbst wenn man theoretische Berechnungen völlig außer acht läßt, zeigt ein Vergleich mit den eigenen Meßergebnissen, daß diese vollständig im Bereich erster Ordnung liegen, während die von Shilov bereits aus dem Übergangsgebiet stammen. Da dieser Befund sowohl den bisherigen Erkenntnissen über die Lage des Übergangsgebietes als auch der von Shilov gefundenen Druckabhängigkeit widersprechen würde, ist anzunehmen, daß k_o zu groß bestimmt wurde.
Die unerwartet hohe Aktivierungsenergie läßt vermuten,

daß bei höherer Temperatur Reaktionen ablaufen, die zu einem zusätzlichen Umsatz an Methylchlorid führen, aber nicht im Mechanismus und damit in der Interpretation der Meßergebnisse Berücksichtigung fanden. Dies führt zwangsläufig zu einem zu großen Wert für die Geschwindigkeitskonstante des reinen Zerfalls.

IV 6. Betrachtungen zum Reaktionsmechanismus

Von den thermodynamischen Daten her können für den Zerfallsschritt zwei Reaktionswege ausgeschlossen werden:

$$CH_3Cl \longrightarrow CHCl + H_2 \qquad \Delta H_r \geq 100 \text{ kcal/Mol}$$

und

$$CH_3Cl \longrightarrow CH_2Cl + H \qquad \Delta H_r \geq 100 \text{ kcal/Mol}$$

Die Reaktionsenthalpien der beiden anderen Möglichkeiten sind nämlich wesentlich geringer:

$$CH_3Cl \longrightarrow CH_3 + Cl \qquad \Delta H_r = 82 \text{ kcal/Mol}$$

$$CH_3Cl \longrightarrow CH_2 + HCl \qquad \Delta H_r \simeq 86 \text{ kcal/Mol}$$

Wegen der Unsicherheit in der Bindungsenthalpie des CH_2-Radikals lassen sich jedoch aus dem Vergleich der beiden Wege keine eindeutigen Voraussagen machen. Es kann allerdings angenommen werden, daß in die Aktivierungsenergie für den zweiten Weg außer der Reaktionsenthalpie ein zusätzlicher Term für die Bildung des Übergangskomplexes $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!C\text{-}\,HCl$ eingeht, so daß der Zerfall nach CH_3 und Cl etwas

bevorzugt sein sollte.

Eine zuverlässige Interpretation der Meßergebnisse, insbesondere hinsichtlich der gefundenen Produktverteilung, kann nur dann erfolgen, wenn beide Möglichkeiten mit den entsprechenden Folgereaktionen in Betracht gezogen werden.

a) $CH_3Cl \longrightarrow CH_2 + HCl$

Geschwindigkeitskonstanten von Reaktionen des CH_2-Radikals sind kaum bekannt. Je nach Entstehung liegt CH_2 im Singulett- oder Triplettzustand vor, so daß die gemessenen Werte teilweise nicht vergleichbar sind. Für eine Abschätzung reichen jedoch die bekannten Daten aus. HCl kann als unter den Versuchsbedingungen stabiles Teilchen betrachtet werden. Folgende Reaktionen sind möglich; (bei den Versuchen wurde CH_4 zugesetzt.)

Einleitung

a) $CH_3Cl \longrightarrow CH_2 + HCl$

Folgereaktionen

1) Einschubreaktionen

a) $CH_2 + CH_4 \longrightarrow C_2H_6$

b) $CH_2 + CH_3Cl \longrightarrow C_2H_5Cl \longrightarrow C_2H_4 + HCl$

2) Disproportionierungen

a) $CH_2 + CH_4 \longrightarrow CH_3 + CH_3$

b) $CH_2 + CH_3Cl \longrightarrow CH_3 + CH_2Cl$

3) Rekombinationen

a) [illegible]

b) $CH_2 + CH_2 \longrightarrow C_2H_4$

c) $CH_3 + CH_3 \longrightarrow C_2H_6$

d) $CH_3 + CH_2Cl \longrightarrow C_2H_5Cl \longrightarrow C_2H_4 + HCl$

e) $CH_2Cl + CH_2Cl \longrightarrow C_2H_4Cl_2 \longrightarrow C_2H_3Cl + HCl \longrightarrow$ [illegible] $+ HCl$

f) $CH_2 + CH_3 \longrightarrow C_2H_4 + H$

Ein Großteil der Geschwindigkeitskonstanten des obigen Reaktionsschemas sind bisher noch nicht bestimmt worden. Für die beiden Disproportionierungsreaktionen liegen jedoch Werte vor, die mit den Versuchsbedingungen eine grobe Abschätzung gestatten.[43]

Mit Hilfe von Bebo- Rechnungen wurden für diese beiden Reaktionen die Aktivierungsenergien und über die Theorie des Übergangszustandes die Vorfaktoren der Geschwindigkeitskonstanten bestimmt.

$$k_{2a} = 24{,}9 \cdot \exp(-\,25600/RT)\ cm^3/Molsec$$

$$k_{2b} = 7{,}79 \cdot \exp(-\,16300/RT)\ cm^3/Molsec$$

Für eine mittlere Versuchstemperatur von 1200 K erhält man:

$$k_{2a} = 10^{9,7}\ cm^3/Molsec$$

$$k_{2b} = 10^{10,9}\ cm^3/Molsec$$

Die Versuchsbedingungen wurden so gewählt, daß der Verbrauch an Methylchlorid stets unter 1% lag. Die Konzentration an Methylchlorid kann daher als zeitlich konstant angesehen werden. Gleiches gilt für Methan, das in zwanzigfachem Überschuß zugesetzt wurde.

Wegen dieses Überschusses erfolgt der Verbrauch der CH_2-Radikale etwa gleich schnell durch die Reaktionen 2a)und 2b).

An dieser Stelle sei bemerkt, daß es wegen apparativer und reaktionskinetischer Beschränkungen (s.u.) nicht möglich war, (und zur Ermittlung von k_0 auch nicht notwendig) das Überschußverhältnis soweit zu verändern, daß einer der beiden Reaktionswege vernachlässigbar ist.

Unter der Annahme, daß die Konzentration der CH_2-Radikale quasistationär ist und nur die Reaktionen 2) für den Verbrauch an CH_2 in Frage kommen, gilt:

$$k_0 \cdot [CH_3Cl] = k_{2b} \cdot [CH_2] \cdot [CH_4]$$

oder

$$[CH_2] = \frac{k_0 \cdot [CH_3Cl]}{k_{2b} \cdot [CH_4]}$$

Mit dem in dieser Arbeit ermittelten Wert für k_0 folgt für 1200 K

$$[CH_2] = 10^{-10,9} \text{ mol/cm}^3$$

Die Reaktionen 3a) und 3c) tragen nicht wesentlich zum Verbrauch der CH_2-Radikale bei, da die Ungleichung

$$2\,k_{3ab}\cdot[CH_2]^2 \gg k_{2a}\cdot[CH_2]\cdot[CH_4];\quad k_{3ab}=max(k_{3a},k_{3b})$$

nicht erfüllt ist. Mit $[CH_4] = 10^{-5,1}$ Mol/cm^3 folgt nämlich

$$k_{3ab} \gg 10^{15,4}\ cm^3/Molsec$$

Dieser Wert liegt bereits um mehr als eine Größenordnung über der gaskinetischen Stoßzahl und paßt auch nicht zu den unter anderen Bedingungen bestimmten Geschwindigkeitskonstanten.[44]

Leider existieren bisher keine zuverlässige Daten über die Einschubreaktionen 1),[45-47] so daß eine gegenseitige Abschätzung der Reaktionen 1) und 2) unmöglich ist. Die Reaktion 3f) entfällt aus dem gleichen Grund wie die Reaktionen 3a) und 3b).

Für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten des unimolekularen Zerfalls von Methylchlorid ist die vorangegangene Abschätzung ausreichend. Es läßt sich nämlich zeigen, daß jedem Produkt des Typs $C_lH_mCl_n$ (HCl ausgenommen) ein zerfallenes Methylchloridmolekül zugeordnet werden kann. Die folgende Darstellung soll diesen Sachverhalt verdeutlichen.

Unter a) sind diejenigen Reaktionen zusammengefaßt, die zu einer eineindeutigen Zuordnung führen, unter b) diejenigen mit einer eindeutigen Zuordnung.

Die Reaktionen c) stehen ebenfalls mit der aus dem Schema folgenden Bilanzgleichung

$$[CH_3Cl]_{Zerf.} = \Sigma [C_lH_mCl_n] \qquad (2)$$

in Einklang. Es sei bemerkt, daß $CH_3Cl_{Zerf.}$ nur die Menge thermisch zerfallener Methylchloridmoleküle einschließt. Wegen des geringen Umsatzes kann der Geschwindigkeitsausdruck für den CH_3Cl-Zerfall linearisiert werden,

$$d[CH_3Cl] = k_o \cdot [CH_3Cl] \cdot dt$$

$$[CH_3Cl]_o - [CH_3Cl]_t = [CH_3Cl]_{Zerf.} = k_o \cdot [CH_3Cl_o] \cdot t$$

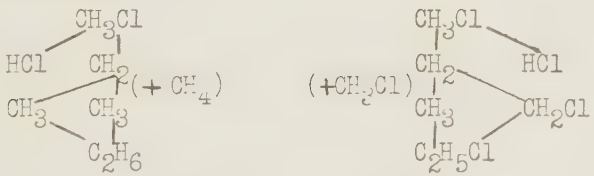
(t = Reaktionszeit)

und man erhält durch Vergleich mit (2):

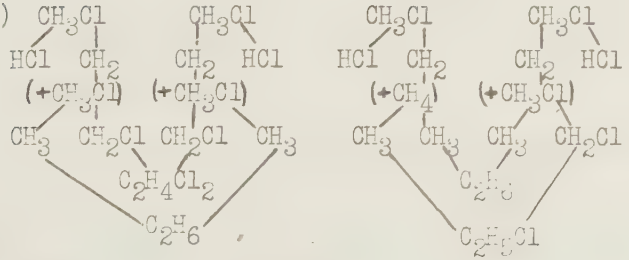
$$k_o = \frac{\Sigma [C_lH_mCl_n]}{[CH_3Cl]_o \cdot t}$$

Reaktionsschema:

a)



b)



c) $C_2H_5Cl \longrightarrow C_2H_4 + HCl$

$C_2H_4Cl_2 \longrightarrow C_2H_3Cl + HCl$

$C_2H_3Cl \longrightarrow C_2H_2 + HCl$

b) $CH_3Cl \longrightarrow CH_3 + Cl$

Unter den Versuchsbedingungen kann der Ablauf folgender Reaktionen angenommen werden.

Einleitung

0) $CH_3Cl \longrightarrow CH_3 + Cl$

1) Reaktionen des Cl- Atoms

a) $Cl + CH_4 \longrightarrow HCl + CH_3$

b) $Cl + CH_3Cl \longrightarrow HCl + CH_2Cl$

c) $Cl + CH_3Cl \longrightarrow Cl_2 + CH_2$

2) Reaktionen des CH_3- Radikals

$CH_3 + CH_3Cl \longrightarrow CH_4 + CH_2Cl$

3) Reaktionen des CH_2Cl- Radikals

a) $CH_2Cl + CH_4 \longrightarrow CH_3Cl + CH_3$

b) $CH_2Cl + CH_3Cl \longrightarrow CH_2Cl_2 + CH_3$

4) Rekombinationen

a) $CH_3 + CH_3 \xrightarrow{M} C_2H_6$

b) $CH_3 + CH_2Cl \xrightarrow{M} C_2H_2Cl \longrightarrow C_2H_4 + HCl$

c) $CH_2Cl + CH_2Cl \xrightarrow{M} C_2H_4Cl_2 \longrightarrow C_2H_3Cl + HCl \Rightarrow C_2H_2 + 2HCl$

d) $CH_2Cl + Cl \xrightarrow{M} CH_2Cl_2 \xrightarrow{M} \text{Ruß}$

e) $Cl + Cl \xrightarrow{M} Cl_2$

Im Folgenden sollen die verschiedenen Reaktionen der einzelnen Radikale gegeneinander abgeschätzt werden. Für eine sinnvolle numerische Integration der einzelnen Differentialgleichungen sind die Geschwindigkeitskonstanten nicht genau genug bekannt. Soweit erforderlich, wird der in dieser

Arbeit bestimmte Wert für k_o benutzt.

Cl- Atome können durch die Reaktionen 1 a)-c),4 d)-e) verbraucht werden. Vorerst sollen jedoch nur die Reaktionen der Gruppe 1) betrachtet werden. Für die jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten können folgende Werte angenommen werden.

$$k_{1a} = 10^{13,4} \cdot e^{-3800/RT} \text{ cm}^3/\text{Molsec} \quad {}^{48,49}$$
$$k_{1b} = 10^{13,6} \cdot e^{-3300/RT} \text{ cm}^3/\text{Molsec} \quad {}^{48,50,51,52}$$
$$k_{1c} = 10^{14} \cdot e^{-25000/RT} \text{ cm}^3/\text{Molsec} \quad {}^{51,53}$$

Bestimmt man die Absolutwerte diser Geschwindigkeitskonstanten für eine mittlere Versuchstemperatur von 1200 K und setzt diese in die einzelnen Ausdrücke für die Verbrauchsgeschwindigkeiten der Cl- Atome ein, dann ergibt sich mit den vorgegebenen Konzentrationen an CH_3Cl ($10^{-6,4}$ Mol/cm^3) und CH_4 ($10^{-5,1}$ Mol/cm^3) die Relation

$$\left(\frac{dCl}{dt}\right)_{1a} = 10 \cdot \left(\frac{dCl}{dt}\right)_{1b} = 10^5 \cdot \left(\frac{dCl}{dt}\right)_{1c}$$

Somit erfolgt ein Verbrauch der Cl- Atome im wesentlichen durch die Reaktion 1a). Daraus folgt für die quasistationäre Konzentration an Cl- Atome ein Wert von

$$[Cl] = \frac{k_o \cdot [CH_3Cl]}{k_{1a} \cdot [CH_4]} = 10^{-14} \text{ Mol/cm}^3$$

Ohne weitere Rechnungen kann gesagt werden, daß die Reaktionen 4d) und 4e) wegen dieser äußerst geringen Cl-Konzentration vernachlässigbar sind. Diese Tatsache ist eine unmittelbare Folge der hohen Methanzugabe.

Die Reaktionen des CH_3- Radikals verlaufen im Vergleich zu denen des Cl- Atoms langsam, so daß auch wesentlich höhere quasistationäre Konzentrationen zu erwarten sind. Eine Abschätzung der Reaktionen des CH_3- Radikals kann nicht über die Verbrauchsgeschwindigkeiten erfolgen, da bei Reaktion 4a) ein quadratischer Term in CH_3 auftritt. Unter der Annahme des alleinigen Ablaufs einer Verbrauchsreaktion werden die sich einstellenden CH_3-Konz. abgeschätzt.

a) Reaktion 2)

$$k_2 \cdot [CH_3Cl] = k_2 \cdot [CH_3] \cdot [CH_3Cl] \; ; \; [CH_3] = \frac{k_2}{k_2}$$

b) Reaktion 4a)

$$k_2 \cdot [CH_3Cl] = 2k_{4a} \cdot [CH_3]^2 \; ; \; [CH_3] = \left(\frac{k_2 \cdot [CH_3Cl]}{2k_{4a}} \right) 0,5$$

c) Reaktion 4b)

Reaktion 4a) ist über das Radikal CH_2Cl mit Reaktion 2) verknüpft. Ist Reaktion 2) gegen 4a) vernachlässigbar, so ist es auch 4b). Im umgekehrten Fall setzt 4b) die in a) ermittelte quasistationäre Konzentration an CH_3 auf etwa die Hälfte herab. (bei Vernachlässigung der Reaktionen 3)). Reaktion 4b) soll daher nicht weiter berücksichtigt werden.

Mit den Werten für k_2^{54} und $k_{4a}^{5a,5c}$ kann das Verhältnis der CH_3- Konzentrationen aus a) und b) bestimmt werden.

$$k_2 = 10^{11,8} \cdot \exp(-9400/RT)\ cm^3/Molsec$$

$$k_{4a} = 10^{13,5}\ cm^3/Molsec$$

$$[CH_3]_2 : [CH_3]_{4a} \cong 1$$

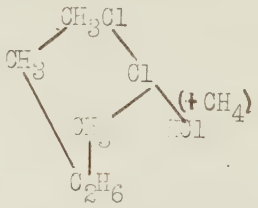
Die Rekombination der CH_3- Radikale und die Reaktion mit Äthylchlorid besitzen somit die gleiche Verbrauchsgeschwindigkeit für die CH_3- Radikale. Klammert man die Reaktionen 3) aus, so sollte pro Äthanmolekül ein CH_2Cl - Radikal entstehen. Aus Gründen der Massenerhaltung müssen daher auf zwei Äthanmoleküle entweder zwei Äthylchlorid-(bzw. Äthylen-)moleküle oder ein 1,2- Dichloräthan-(bzw. Vinylchlorid-,bzw. Azetylen-)molekül entfallen.

Die Reaktionen des CH_2Cl- Radikals führen lediglich zu einer Produktverschiebung. Reaktion 3a) entspricht der Rückreaktion von 2) und erzeugt damit keine zusätzlichen Produkte. Reaktion 3b) bildet mit Reaktion 2) eine Kette. Da jedoch dadurch weder die Gesamtkonzentration noch die Zahl der Radikale geändert wird, und der Gesamtumsatz an CH_3Cl oder die gebildete Menge CH_2Cl_2 nicht zur Bestimmung von k_0 herangezogen wurden, brauchen diese Reaktionen nicht näher betrachtet und ihre Geschwindigkeiten mit anderen Reaktionen verglichen zu werden.

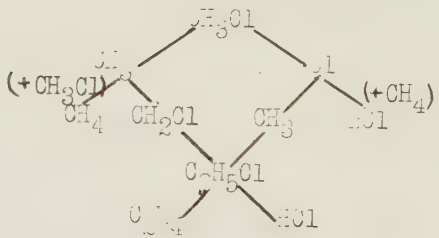
Unter Berücksichtigung der vorgehenden Abschätzungen kann auch hier analog zu Kapitel IV 5 a) ohne weiteres

für die Produktbildung ein Schema aufgestellt werden, aus dem sofort ersichtlich wird, daß jedem Produkt $C_lH_mCl_n$ - HCl und CH_2Cl_2 ausgenommen - eindeutig ein thermisch zerfallenes Methylchloridmolekül zugeordnet werden kann.

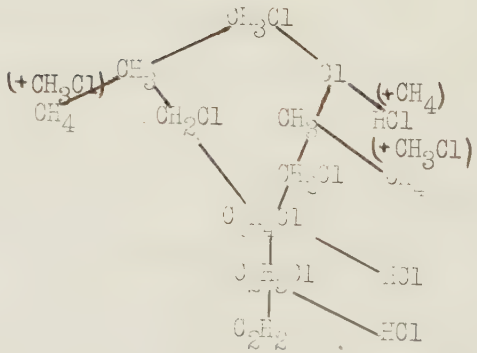
a)



b)



c)



Entsprechend dem zum anderen Mechanismus Gesagtem gilt;

$$k_o = \frac{\sum [C_lH_mCl_n]_t}{[CH_3Cl]_o \cdot t}$$

IV 7. Beispiel einer Messung

Apparative Einzelheiten sind in den vorangehenden Kapiteln eingehend beschrieben worden. An dieser Stelle soll nur das eigentliche Meßverfahren am Beispiel einer Messung erläutert werden. (s. dazu Abb.7)
Vor jeder Messung wird der Kolben in seine Ausgangsstellung gebracht und die Folie an der Probennahme erneuert. Dann wird das Ventil am Bodenstück des Arbeitszylinders geöffnet. Das Ventil an der Vorratsflasche für die Methylchloridmischung bleibt geschlossen. Der Arbeitszylinder kann nun über die Pumpleitung evakuiert werden. Die Dreiwegeventile an der Kühlfalle werden so eingestellt, daß das Probengefäß ebenfalls evakuiert wird. Nachdem die Apparatur ca. 30 Minuten lang evakuiert wurde, wird das Ventil an der Pumpleitung zum Arbeitszylinder geschlossen und der Arbeitszylinder aus der Vorratsflasche mit der Methylchloridmischung auf 1 atm aufgefüllt. Danach wird das Bodenventil wieder geschlossen. der Dreiwegehahn 11 wird so geschaltet, daß Helium in das Probengefäß einströmen kann. Das Probengefäß wird soweit aufgefüllt, daß der Druck nach der Probennahme ca. 1 atm beträgt. Dann wird der Auffänger in seine Ausgangsstellung gebracht und Pressluft in das Vorratsgefäß eingelassen.
Die Triggereinrichtung für Oszillograph und Probennahme werden eingeschaltet. Durch Abschalten des

Magneten kann nun der Kompressionsvorgang ausgelöst werden.

Nach Beendigung des Versuchs wird die im Treibzylinder verbliebene Preßluft durch ein manuell zu betätigendes Sicherheitsventil abgelassen.

Das Dosierventil zwischen Kühlfalle und Pumpe wird völlig geschlossen und die Kühlfalle auf Stickstofftemperatur abgekühlt. Danach wird das Dosierventil wieder langsam geöffnet. Einen gesteigerten Durchsatz kann man vor einem sichtbaren Abfall des Manometers bereits am dumpferen Pumpengeräusch erkennen. Die Strömungsgeschwindigkeit läßt sich daher bei kleineren Durchsätzen empfindlicher nach dem Pumpengeräusch einstellen. Das Manometer dient lediglich der groben Kontrolle des Abpumpvorganges.

Die auf diese Weise eingestellte Strömungsgeschwindigkeit führt zu einem mittleren Durchsatz von 1 cm^3/sec.

Nach dem völligen Evakuieren des Probengefäßes werden die Dreiwegehähne an der Kühlfalle geschlossen und das N_2 - Gefäß entfernt. Nach dem Auftauen der Kühlfalle, das durch einen Föhn beschleunigt wird, um die Verdampfung weniger flüchtiger Komponenten wie C_2H_5Cl zu sichern, werden die Dreiwegehähne so geschaltet, daß das Helium durch die Kühlfalle strömt und die Probe dem Chromatographen zuführt. Vorher muß jedoch der Rotaflo-Hahn 10, über den der Meßgasstrom umgeleitet werden kann,

geschlossen werden. Die Analyse des Gasgemisches erfolgt bis zum Erscheinen des Äthansignals am Chromatographenschreiber bei Zimmertemperatur. Danach wird die Säulentemperatur durch das im Chromatographen eingebaute Temperaturprogramm mit 10°/min auf 100°C erhöht. Auch nach der Analyse wird die Säulentemperatur noch auf dieser Temperatur gehalten, damit eine bessere Reinigung der Säule, im besonderen von HCl und H_2O gewährleistet ist.

Dem gespeicherten Oszillographenbild werden Reaktionszeit und Enddruck entnommen. Um eine genaue Berechnung der Endtemperaturen vornehmen zu können, werden diese Werte durch ein auf den Schirm gelegtes, transparentes Stück Millimeterpapier bestimmt und die Temperatur des Arbeitszylinders ständig kontrolliert.

IV 8. Auswertungsverfahren

In Kapitel IV 5 wurde gezeigt, daß die Geschwindigkeitskonstante des unimolekularen Zerfalls von Methylchlorid ohne die Voraussetzung eines der beiden aufgestellten Mechanismen aus der Formel

$$k_o = \frac{\sum [C_1H_mCl_n]_t}{[CH_3Cl_o] \cdot t}$$

bestimmt werden kann. Experimentell ist

es schwierig , sämtliche Kohlenwasserstoffe, die als Produkte auftreten, qualitativ und quantitativ zu analysieren: Ausgangsstoffe und Produkte lassen sich nach ihrer Flüchtigkeit in zwei Gruppen einteilen.

a) leichtflüchtige Komponenten

Ar, CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6

b) schwerflüchtige Komponenten

CH_3Cl, C_2H_5Cl, C_2H_3Cl, $C_2H_4Cl_2$, HCl

Ein Zusammenhang zwischen Flüchtigkeit und Retentionszeit bei der gaschromatographischen Analyse ist zwar nicht immer vorhanden, jedoch kann uneingeschränkt gesagt werden, daß unabhängig vom verwendeten Säulentyp Stoffe der ersten Gruppe sehr kurze und Stoffe der zweiten Gruppe sehr lange Retentionszeiten besitzen.

Säulen, die eine genügende Trennung sämtlicher Komponenten gewährleisten, sind bisher nicht erhältlich. Man ist deshalb auf Kompromißlösungen angewiesen. Da das Signal von CH_3Cl wegen des geringen Umsatzes und den geringen Unterschieden in den Retentionszeiten die Signale der restlichen Komponenten überlagert, und eine saubere Trennung der einzelnen Stoffe nur mit einem nicht vertretbaren technischen Aufwand möglich ist, wurde auf eine quantitative Bestimmung der restlichen schwerflüchtigen Komponenten verzichtet.

Die Gesamtkonzentration der nicht bestimmten Komponenten und damit der mögliche Fehler in k_0 kann jedoch über die Geschwindigkeitskonstanten für Bildung und Verbrauch dieser Stoffe abgeschätzt werden.

Diese Abschätzung bezieht sich nur auf den Fall einer Cl-Abspaltung beim thermischen Zerfall von Methylchlorid. Sie läßt sich für die zweite Zerfallsmöglichkeit analog durchführen: die Ergebnisse weichen nur unwesentlich voneinander ab.

Wegen des geringen Umsatzes kommen Reaktionen zwischen Radikalen und Produkten und wegen der geringen Temperatur Zerfallsreaktionen von CH_4, C_2H_2, C_2H_4 und C_2H_6 nicht in Frage. Für die Zerfallsreaktionen der Produkte C_2H_5Cl, $C_2H_4Cl_2$ und C_2H_3Cl werden folgende Geschwindigkeitskonstanten vorgeschlagen:

$$k_{C_2H_5Cl} = 10^{13} \cdot \exp(-56500/RT)\ sec^{-1} \quad {}^{57}$$

$$k_{C_2H_4Cl_2} = 10^{13,8} \cdot \exp(-47000/RT)\ sec^{-1} \quad {}^{58}$$

$$k_{C_2H_3Cl} = 10^{14} \cdot \exp(-68000/RT)\ sec^{-1}$$

Bei der unteren Temperaturgrenze von 1150 K entsprechen diesen Konstanten Halbwertszeiten von

$$t_{C_2H_5Cl} = 10^{-3,2}\ sec$$

$$t_{C_2H_4Cl_2} = 10^{-6,9}\ sec$$

$$t_{C_2H_3Cl} = 10^{-1,5}\ sec$$

Diese Halbwertszeiten beziehen sich allerdings nur auf Moleküle, denen die Energie zum Zerfall nahezu vollständig erst zugeführt werden muß. Da jedoch die Produkte aus Rekombinationsreaktionen stammen und deshalb bereits höhere Energiebeträge mit sich führen, kann angenommen werden, daß ein großer Teil dieser Moleküle während der durchschnittlichen Reaktionszeit von $10^{-2,1}$ sec in die Produkte C_2H_4 und C_2H_2 überführt worden ist.
Für das Molekül C_2H_3Cl scheint diese Annahme sehr gewagt zu sein, Aber zum einen entspricht die berechnete Halbwertszeit der unteren Temperaturgrenze - bei der oberen erhält man 10^{-3} sec - und zum anderen konnte innerhalb der Fehlergrenzen kein eindeutiger Temperaturgang im Verhältnis der Produkte C_2H_6, C_2H_4, und C_2H_2 festgestellt werden.
Die bei der gaschromatografischen Analyse nicht erfaßten Produkte können daher in der Auswertung vernachlässigt werden.
Die Mengen an C_2H_2 machten weniger als 5% der Mengen an C_2H_6 und C_2H_4 aus (dies ist auf die verhältnismäßig langsame Rekombination der CH_2Cl-Radikale[59] zurückzuführen) so daß auch diese in der Auswertung nicht berücksichtigt wurden. Die Geschwindigkeitskonstante des unimolekularen Zerfalls von Methylchlorid kann daher nach der Formel

$$k_o = \frac{[C_2H_6]+[C_2H_4]}{[CH_3Cl_o]\cdot t}$$

berechnet werden.

Die Temperatur des Reaktionsgemisches wird nach

$$T_2 = T_1 \cdot \frac{p_2}{\varepsilon}$$

berechnet. (Bezeichnungen s. Kap II)

I 9. Versuchsbedingungen

Eine Variation der Versuchsbedingungen ist nur beschränkt möglich.

a) Temperatur (1150 – 1250 K)

Die Temperatur konnte zwischen 1150 K und 1250 K variiert werden. Die untere Grenze wird durch die Empfindlichkeit der Analysenanordnung vorgegeben.(Es konnten damit noch Konzentrationen von $10^{-9,4}$ Mol/cm^3 nachgewiesen werden). Die obere Grenze wird durch das größtmögliche Kompressionsverhältnis bestimmt.

b) Druck (33 – 45 atm)

Wie sich im Verlauf der Auswertung zeigt (s.IV 9),läuft der Zerfall annähernd nach erster Ordnung ab. Eine Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten kann in diesem Bereich nur erhalten werden, wenn der Druck über mehrere Größenordnungen verändert wird. Bei der verwendeten Versuchsanordnung ist dies jedoch aus apparativen Gründen nicht möglich.

c) Methankonzentration (konst. 2%)

Die Konzentration an Methan betrug 2% der eingesetzten

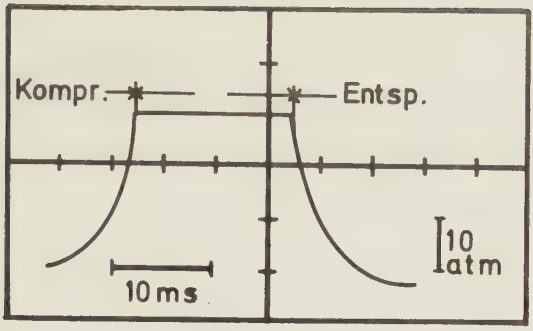
Menge. Der effektive Adiabatenexponent der Mischung hängt sehr stark vom gewählten Verdünnungsverhältnis ab. Die Endtemperatur sinkt mit fallender Verdünnung. Um hier einen möglichen Effekt beobachten zu können, müßte man die Methankonzentration um wenigstens eine Größenordnung variieren. Hohe Methankonzentrationen sind aus oben genannten Gründen, d.h. starke Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigkeit, nicht möglich. Bei Versuchen ohne Methan wurde eine starke Rußbildung und ein Anwachsen des Umsatzes beobachtet, so daß ein Vergleich wenig sinnvoll wäre.

d) Methylchloridkonzentration (konst. 0,1%)

Methylchlorid wurde auf 0,1% verdünnt. Eine weitere Verdünnung ist wegen der begrenzten Analysenempfindlichkeit unmöglich. Höhere Konzentrationen führten ebenfalls zur Rußbildung.

IV10. Meßergebnisse und Auswertung

Ein typisches Oszillogramm und ein Chromatogramm können der Abb. 18 entnommen werden. Die CO_2- Mengen stammen aus der Luft, die beim Auskondensieren durch Undichtigkeiten am Arbeitskolben in das Probengefäß gelangt. Der Chromatograph wurde für die Komponenten C_2H_6, C_3H_8, C_2H_2, und CH_3Cl geeicht. Änderungen in der Empfindlichkeit können am Signal der nahezu unveränderten CH_3Cl-Mengen sofort erkannt werden, so daß nur eine Eichung erforderlich war. Auf eine



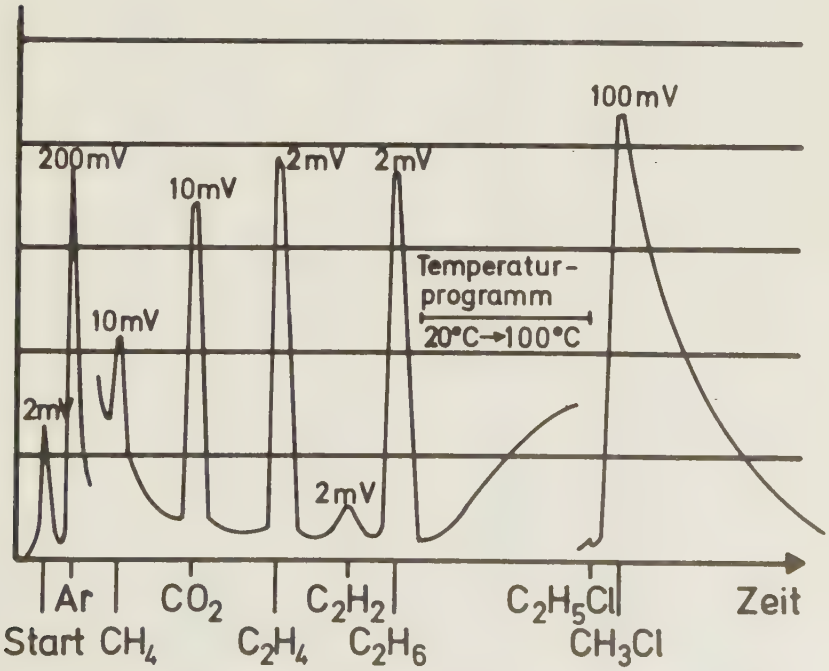


Abb.:13 Typisches Oszillogramm und Chromatogramm

quantitative Bestimmung der HCl- Konzentration wurde wegen der starken Wandabsorbtion verzichtet. Die Auswertung der Chromatogramme wurde mit einem Planimeter vorgenommen.

a) Auswertung der Oszillogramme

Schußnr.	t(ms)	Y_{oszi}(cm)	T_o (K)	ε	p_E (atm)
1	8.o	3.1	295	10.5	43.8
2	8.0	3.05	295	10.5	43.1
3	8.0	3.05	291	10.5	43.1
4	7.5	3.45	291	11.5	48.7
5	7.5	3.5	291	11.5	49.4
6	8.0	2.6	295	9.35	36.7
7	9.0	2.55	295	9.35	36.0
8	8.0	2.55	295	9.35	36.0
9	8.0	3§05	295	10.5	43.1

	p_E/ε	T_E (K)	$T^{-1}(K^{-1})$	$\varkappa_{eff}$
1	4.1688	1230	8.1315	1.607
2	4.1015	1197	8.378	1.600
3	4.1015	1197	8.378	1.600
4	4.236	1233	8.1124	1.591
5	4.2974	1251	7.9965	1.597
6	3.9264	1158	8.633	1.612
7	3.8509	1136	8.8027	1.603
8	3.8509	1136	8.8027	1.603
9	4.1015	1210	8.2648	1.600

Druckeichung:

$$p_E\ (atm) = Y_{oszi}(cm) \cdot 14{,}12\ \frac{atm}{cm}$$

b) Auswertung der Chromatogramme

Schußnr.	$F_{C_2H_4}$ (w.E.)	C_2H_4(Torr)	$F_{C_2H_6}$ (w.E.)	C_2H_6(Torr)
1	23	0.418	35	0.649
2	16	0.269	15	0.251
3	12.5	0.199	15	0.251
4	32.5	0.605	31	0.576
5	42	0.815	44	0.853
6	4.5	0.063	8	0.120
7	3.5	0.046	4	0.054
8	3.3	0.044	3.5	0.046
9	15	0.251	24.5	0.459

	$F_{C_2H_2}$	C_2H_2(Torr)	$\ln(k_o\ (sec^{-1}))$
1	1.5	0.02	0.5624
2	2	0.03	-0.1563
3	3	0.06	-0.3009
4	4	0.08	0.7285
5	3.5	0.07	1.0737
6	2	0.03	-1.1996
7	0.8	0.01	-1.9229
8	1	0.01	-1.9104
9	4	0.08	0.1551

Partialdruck von CH_3Cl nach Auskondensation und Auftauen

$$p_{CH_3Cl} = 7{,}6 \text{ Torr}$$

Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten sind in Abb. 14 logarithmisch gegen die reziproke Temperatur aufgetragen.

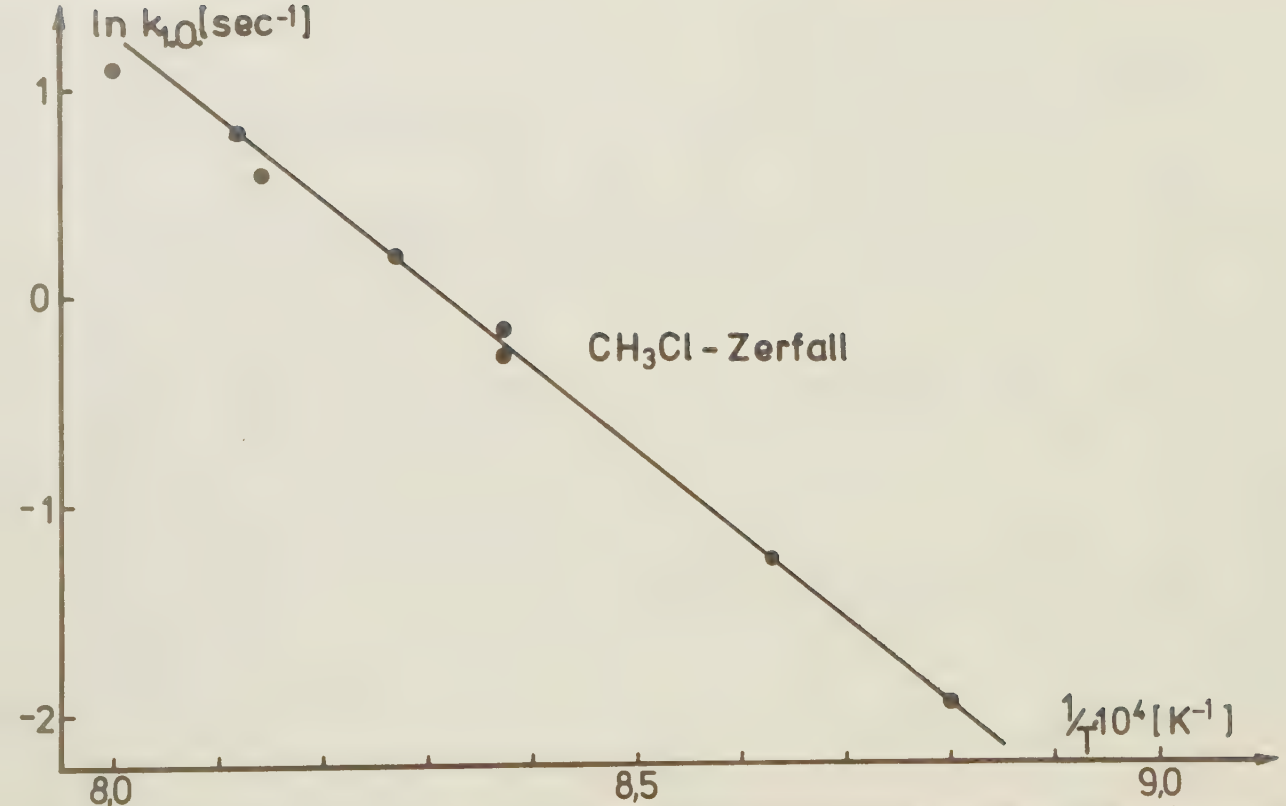


Abb.:14 Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten 1.Ordnung

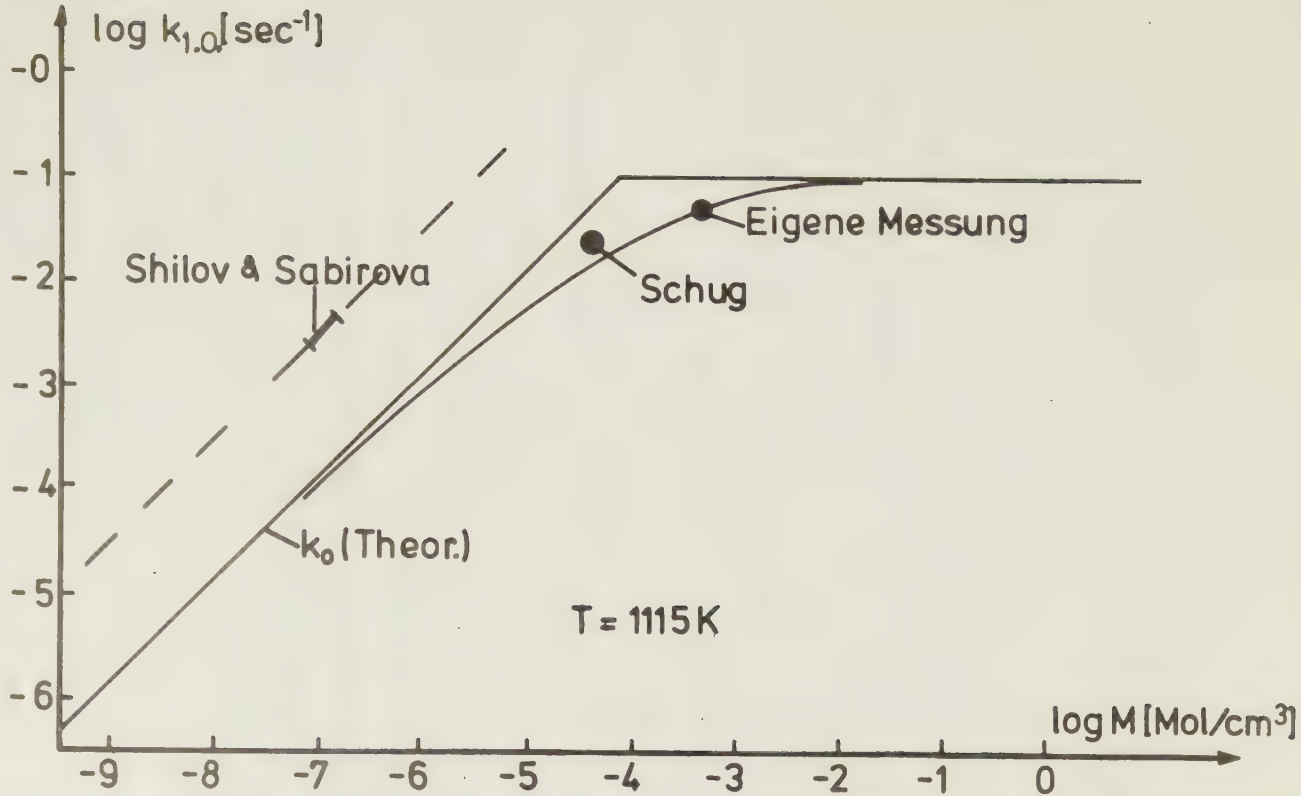


Abb.:15 Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten 1.Ordnung

IV 11. Diskussion der Meßergebnisse

Aus der Arhenniusauftragung der Abb. 14 kann für die Geschwindigkeitskonstante des Methylchloridzerfalls ein Wert von

$$k_o = 10^{14,5} \cdot \exp(- 80000/RT) \text{ sec}^{-1}$$

entnommen werden. Auffallend ist ein Absinken der Werte für höhere Temperaturen. Diese Erscheinung ist dem Umstand zuzuordnen, daß in einem Grenzbereich der Kompressionsanlage gearbeitet wurde. Es kann nämlich nicht vorausgesetzt werden, daß in dem Arbeitszylinder eine homogene Temperaturverteilung herrscht. Vielmehr treten Wirbelbildungen auf, so daß durch Wärmeleitung zur Wand hin abgekühlte Schichten ins Innere des Endvolumens hereingebracht werden. Die Intensität und die Auswirkungen dieser Wirbelbildungen sind erst bei sehr großen Kompressionsverhältnissen spürbar, so daß diese im allgemeinen vermieden werden. Damit der überstrichene Temperaturbereich nicht noch weiter geschmälert wurde, sind trotzdem bei diesen hohen Kompressionsverhältnissen Messungen durchgeführt worden.

Rückschlüsse von der experimentell bestimmten Aktivierungsenergie einer Zerfallsreaktion auf den Reaktionsweg sind nur bei Kenntnis der Reaktionsordnung möglich. Da eine experimentelle Bestimmung der Druckabhängigkeit der Ge-

schwindigkeitskonstanten nicht durchgeführt werden konnte, wurde die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung und der Verlauf der Übergangskurve theoretisch berechnet. In einer graphischen Auftragung (Abb.15) wurden die Niederdruckgerade mit einem Wert von 0,8 kcal/Mol für A(T) (s. Kap.IV 4) und der eigene Meßwert fest vorgegeben. Dann wurde die Übergangskurve entlang der Niederdruckgeraden solange verschoben, bis sie durch den Meßpunkt führte.

Geht man in der Bestimmung von k_0 von einer größeren Hochdruck-Aktivierungsenergie als 82 kcal/Mol aus, so verschiebt sich die Lage des Meßpunktes mehr in den Übergangsbereich, bei kleineren weiter in den Hochdruckbereich. Die sich daraus ergebenden Aktivierungsenergien für das Gebiet der eigenen Messungen stimmen jedoch nicht mit dem experimentell ermittelten Wert überein.

Sowohl von der Temperaturabhängigkeit als auch von der Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten scheint daher für die Aktivierungsenergie im Hochdruckbereich ein Wert von etwa 82 kcal/Mol am sinnvollsten zu sein. Die Übereinstimmung mit der Reaktionsenthalpie für eine Cl-abspaltung (s.Kap.IV 2) ist so gut, daß für den Zerfall von CH_3Cl der Weg

$$CH_3Cl \longrightarrow CH_3 + Cl$$

als gesichert angenommen werden kann.

In der Abbildung 15 sind zusätzlich die Meßwerte von Shilov[35] und Schug[37] eingezeichnet. Die Meßergebnisse von Schug bei 1650 K am Stoßwellenrohr können den Ablauf von Reaktionsketten nicht ausschließen, so daß sie eine obere Grenze für die tatsächliche Geschwindigkeitskonstante darstellen. Mit Hilfe der in der vorliegenden Arbeit bestimmten Aktivierungsenergie wurden die Ergebnisse unter Berücksichtigung der Druckabhängigkeit auf die bei der Auftragung gewählte Temperatur extrapoliert. Die Übereinstimmung mit den eigenen Meßergebnissen ist bemerkenswert.

In krassem Gegensatz dazu stehen die Messungen von Shilov und Sabirova. Auf Fehler in der Berechnung von k_0 wurde bereits in IV 5. eingegangen. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß ein Wechsel im Reaktionsmechanismus oder evtl. auftretende Kettenreaktionen zu einer zu großen Geschwindigkeitskonstanten geführt haben.

Bei den eigenen Meßergebnissen muß im Absolutwert der Geschwindigkeitskonstanten mit einem Fehler von ±[illegible]% gerechnet werden. Die Ursachen der Meßfehler liegen im wesentlichen in der indirekten Temperaturbestimmung. Für die Aktivierungsenergie muß wegen des geringen Temperaturbereichs ein Fehler von etwa ±3 kcal/Mol angenommen werden.

V. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird der Umbau einer Apparatur zur adiabatischen Kompression von Gasmischungen beschrieben und am Beispiel des Selbstzündungsverhaltens einiger Kohlenwasserstoff-Luft-Gemische und des thermischen Zerfalls von Methylchlorid verschiedene Möglichkeiten gezeigt, mit der verbesserten Anlage reaktionskinetische Untersuchungen vorzunehmen.

Durch Einbau eines Haltemagneten und einer Bremsvorrichtung, durch Änderungen am Kolbensystem und die Verwendung hochfester Stahlsorten konnte die Konstanz der Versuchsbedingungen und der mögliche Temperaturbereich erheblich vergrößert werden.

Erst durch diese Verbesserungen wurde es möglich, das Selbstzündungsverhalten von Gemischen mit relativ hohen Zündtemperaturen und eine thermische Zerfallsreaktion zu untersuchen.

Die Abhängigkeit der Induktionszeiten von Propylen-Luft-Gemischen von der Gemischzusammensetzung und dem Gesamtdruck unterscheidet sich qualitativ nicht von den Ergebnissen für gesättigte Kohlenwasserstoffe. Während jedoch danach Alkane unter bestimmten Voraussetzungen zweistufig explodieren, konnte ein derartiges Verhalten bei Propylen nicht festgestellt werden.

Weiterhin konnte gezeigt werden, daß bereits durch geringe Propylenbeimischungen die Vorreaktion eines ohne Zusatz

zweistufig explodierenden n-Heptan-Luft-Gemisches weitgehend unterdrückt werden konnte. Der Einfluß auf die Zeitdauer bis zum Einsetzen der Explosion ist verhältnismäßig gering.

Bei der Untersuchung des unimolekularen Zerfalls von Methylchlorid konnte durch die Zugabe von Methan die gewöhnlich auftretende Ketten- und Rußbildung vollständig unterdrückt werden. Diese Möglichkeit besitzen andere Untersuchungsmethoden nur in beschränktem Maße. Durch eine Probennahmevorrichtung konnte die Reaktion nach vorbestimmbaren Zeiten abgebrochen und die gebildeten stabilen Zwischen- und Endprodukte einer gaschromatischen Analyse unterworfen werden.

Über die Gesamtkonzentration an Produkten wurde die Geschwindigkeitskonstante des unimolekularen Zerfalls von Methylchlorid bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit kann durch den Ausdruck

$$k_0 = 10^{14,5} \cdot \exp(-80000/RT)\ \mathrm{sec}^{-1}$$

wiedergegeben werden. Aus einem Vergleich mit der theoretisch berechneten Geschwindigkeitskonstanten 2.Ordnung und der sog. Fall-off-Kurve kann die Lage der Messungen in der Fall-off-Kurve sowie k_∞ abgeschätzt werden. Von Druck- und Temperaturabhängigkeit ergeben sich bei einer Hochdruck-Aktivierungsenergie von etwa 82 kcal/Mol die beste Übereinstimmung von Experiment und Theorie. Ein Vergleich mit den

Reaktionsenthalpien der einzelnen Zerfallsmöglichkeiten von Methylchlorid läßt nur die Reaktion

$$CH_3Cl \longrightarrow CH_3 + Cl$$ zu.

VI. Literaturverzeichnis

1) W.Jost, Third Symposium on Combustion and Flame and Explosion Phenomena, Williams and Wilkins Co., Baltimore 1949

2) W.Jost, Ninth Symposium on Combustion, Academic Press New York 1963

3) A.Martinengo und H.Gg.Wagner, Forsch. Ing. Wes. 22,133,(1956)

4) W.Jost und H.Rögener,Ztschr. Elektrochem.47,307,(1941)

5) W.Jost und H.Teichmann,Naturw. 27,318,(1939)

6) C.F.Taylor et al.,Soc.Automot. Engrs.Quart.Trans.4,282,(1950)

7) H.T.Tizard, Proc.N.E. Coast Engng.31,381,(1921)

8) M.Scheuermeyer und H.Steigerwald, Motortechn. Ztschr.8,(1940)

9) W.Jost,A.Martinengo und H.Gg.Wagner,Z.phys.Chem.N.F.14,375, (1958)

10) J.J.Jovellanos et al.,National Advisory Committee for Aeronautics, Technical Note 2127,Washington June 1950

11) H.Teichmann, Ztschr, Elektrochem. 47,297,(1941)

12) A.Martinengo,J.Troe,H.Gg.Wagner,Z.phys.Chem.51,104,(1966)

13) W. Karmann, Diplomarbeit, Göttingen 1963

14) M. Hattwig, Diplomarbeit, Göttingen 1962

15) Dubbel's Taschenbuch für Maschinenbau, Springer Verlag 1961

16) A. Martinengo, Dissertation, Göttingen 1958

17) D.Zunft, Dissertation, Göttingen 1962

18) E. Schlimme, Diplomarbeit, Göttingen 1962

19) C.E.Boord, Mechanism of the Oxidation of Hydrocarbons, Research Foundation of the Ohio State Univ.,April 1958

20) C.N.Hinshelwood et al.,Proc. Roy. Soc. A196,160,(1949)

21) W.Jost,L.Frhr. v. Müffling,W.Rohrmann,Ztschr.Elektrochem. 42,488,(1936)

22) H.G.Balley und R.G.W.Norrish,Proc.Roy.Soc.A 212,311,(1952)

23) W.H.Stern und S.S. Poljak, J. phys. Chem. 27,341,(1953)

24) H.H.Freytag,Handbuch der Raumexplosionen,Verlag Chemie 1965

25)Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds,Carnegie Press 1953

26) J.A.Barnard und B.A.Harwood, Comb. and Flame21,141,(1973)

27) W.Jost, Naturw. 33,265,297,(1947)

28) B.Lewis und G.v.Elbe,Combustion,Flames and Explosions of Gases,Academic Press, London 1961

29) C.F.Cullis,und C.N.Hinshelwood, Disc. Far. Soc. 2,117,(1947)

30) P.Schug, Diplomarbeit, Göttingen 1973

31) JANAF Thermochemical Tables,Dow Chemical Comp.,Midland 1971

32) H.Gg.Wagner und F.Zabel,Ber.Bunsenges.physik.Chem.75,114, (1971)

33) R.L.Nuttal,A.H.Laufer,M.V.Kilday,J.Chem.Thermodyn.3,167,(1971)

34) C.R.Masson und E.W.R.Steacie,J. Chem. Phys. 19,183,(1951)

35) P.Shilov und A.Sabirova,J. Phisic.Chem.Soc.Russ.33,1365(1959)

36) K.A.Holbrook, Trans.Far.Soc.57,2151,(1961)

37) P.Cadman, private Mitteilung
P.Schug, private Mitteilung

38) W.Forst und P.St.Laurent, Can. J. Chem. 43, 3052,(1965)

39) N.B.Slater, Theory of Unimolekular Reactions, Cornell University Press 1959

40) R.A.Marcus und O.K.Rice,J.Phys.Colloid.Chem.55,894,(1951)

41) J.Troe und H.Gg.Wagner,Ber.Bunsenges.Physik.Chem.71,937, (1967)

42) G.Emmanuel,Int.J.Chem.Kin. 4,591,(1972)

43) R.W.Carr,Jr.,J.Phys.Chem. 76,1581,(1972)

44) W.Braun,A.M.Bass,M.Pilling,J.Phys.Chem. 52, 5131,(1970)

45) D.W.Setser,R.Littrell,J.C.Hassler,J.Am.Chem.Soc.87,2062(1965)

46) R.S.B.Johnstone,R.P.Wayne,Nature 211,1396,(1966)

47) C.H.Bamford,J.E.Casson,R.P.Wayne,Proc.Roy.Soc.A289,287,(1966)

48) J.H.Knox,Trans.Far.Soc. 58,275,(1962)

49) P.Gray,A.A.Herod,A.Jones,Chem.Rev.71,247,(1971)

50) P.Goldfinger,M.Jeunehomme,J.Chem.Phys. 29,457,(1958)

51) R.Eckling et al.,Chem.Ber. 43, 3014,(1960)

52) E.W.R.Steacie, Prgr. React. Kin.II,56,108

53) G.Chiltz et al.,Chem.Rev.63,355,(1963)

54) F.A.Raal und E.W.R.Steacie, J.Chem.Phys. 20,578,(1952)

55) T.C.Clark et al., J. Chem. Phys. 53,2982,(1970)

56) H.E.v.d.Berg,A.B.Callear,R.J.Norstrom,Chem.Phys.Letts.4,131 (1969/70)

57) H.Heydtmann und J.W.Völker,Z.Phys.Chem.N.F.55,296,(1967)

58) F. Zabel, Veröffentl. in Vorber.

59) H.S.Johnston und P.Goldfinger,J.Chem.Phys.37,700,(1962)

Lebenslauf

Am 8. Februar 1946 wurde ich in Deuz, Kr. Siegen als Sohn des Betriebsleiters Hermann Kneppe und seiner Ehefrau Paula, geb. Klappert, geboren. In Deuz besuchte ich von 1952 bis 1956 die Volksschule; nach vier Volksschuljahren wechselte ich zum Fürst-Johann-Moritz-Gymnasium in Weidenau/Sieg über. Nach bestandener Reifeprüfung begann ich mit dem Sommersemester 1965 das Studium der Physik an der Georg-August-Universität in Göttingen. Vom 1.10.65 bis zum 31.3.67 leistete ich meinen Grundwehrdienst ab, den ich mit dem Dienstgrad eines Fahnenjunkers der Reserve beendete. Im Sommersemester 1967 begann ich in Göttingen erneut mit dem Physikstudium. Am 23.10.68 bestand ich das Diplomvorexamen, am 13.7.70 die Diplom-Hauptprüfung. Meine Diplomarbeit fertigte ich in Institut für Physikalische Chemie unter Leitung von Herrn Prof. H.Gg. Wagner über das isotherme Verdampfungsgleichgewicht des Systems Sauerstoff- Stickstoff an. Anschließend beschäftigte ich mich mit dem Verfahren der adiabatischen Kompression und seiner Verwendbarkeit für gaskinetische Untersuchungen. In diesem Zusammenhang entstand die vorliegende Dissertation.